

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS



Ciências
ULisboa

**NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS PARA A ELIMINAÇÃO DE
POLUENTES PRIMÁRIOS**

DOUTORAMENTO EM QUÍMICA
ESPECIALIDADE QUÍMICA-INORGÂNICA

ANA CRISTINA GOMES FERREIRA DA SILVA PARREIRA

Tese orientada por:

DOUTOR JOAQUIM MIGUEL BADALO BRANCO (C²TN-IST)

DOUTOR JOÃO PAULO LEAL (FCUL, C²TN-IST)

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de Doutor

2016

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS



Ciências
ULisboa

NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS PARA A ELIMINAÇÃO DE POLUENTES PRIMÁRIOS

DOUTORAMENTO EM QUÍMICA
ESPECIALIDADE QUÍMICA-ÍNORGÂNICA

ANA CRISTINA GOMES FERREIRA DA SILVA PARREIRA

Tese orientada por:

DOUTOR JOAQUIM MIGUEL BADALO BRANCO (C² TN-IST)

DOUTOR JOÃO PAULO LEAL (FCUL, C² TN-IST)

Documento especialmente elaborado para a obtenção do grau de Doutor

2016

O trabalho apresentado nesta tese foi desenvolvido no grupo de Química dos Elementos f , Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa (C²TN-IST), com o suporte financeiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia Portugal, (SFRH/BD/69942/2010).

*"How do you get good ideas?" - a student
asked Linus Pauling
"You have a lot of ideas and you throw out
the bad ones" - he replied.*

Aos "*Ferreira da Silva Parreira*"

À memória do meu pai

AGRADECIMENTOS

Para completar este meu desafio de concretizar e desenvolver esta tese de doutoramento contribuíram várias pessoas as quais eu gostaria de expressar a minha gratidão.

Primeiro lugar, eu gostaria de expressar a minha sincera gratidão aos meus orientadores:

Dr. Joaquim Branco, que sugeriu e me desafiou a realizar este doutoramento. Com o seu conhecimento e paciência conseguiu fazer com que eu progredisse e crescesse como cientista. O seu apoio, motivação e conhecimento foram muito importantes para o desenvolvimento do trabalho e escrita da tese.

Dr. João Paulo Leal que aceitou prontamente orientar a minha tese, estando sempre disponível para dar sugestões a todo o trabalho desenvolvido. Sendo também a ponte com a Universidade ajudando-me e informando-me sobre as questões mais burocráticas.

Eu também gostaria de agradecer a Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela minha bolsa de doutoramento (SFRH/BD/69942/2010) e ao Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa (C²TN/IST) por me proporcionar as condições necessárias para desenvolver o meu trabalho.

Eu gostaria de agradecer aos meus outros colegas do grupo de Química dos elementos f grupo no C²TN, ou seja, Dr. Joaquim Marçalo (Chefe deste grupo e seu mentor científico), Adelaide Cruz (sempre desposta a ajudar em tudo o que eu precisasse), Dr. José Carretas, Dr.^a Leonor Maria, e Dr.^a Teresa Gasche (obrigada pelas suas deslocações e discussões científicas sobre os resultados da caracterização das amostras, e todo o apoio prestado ao longo desta tese). As meninas Vânia Sousa (obrigada pela amizade e pelas análises elementares), à já Doutora Ana Lucena, Cybelle Soares, Marina Soares, Ana Moura (obrigada pelo companheirismo, amizade e motivação), à colaboradora Dr. Maria Augusta Antunes (pela amizade, grande exemplo e a minha fonte de motivação, obrigada pela partilha no laboratório). Queria também agradecer a outros colegas que já não se entram no C²TN ao Pedro Rosado, meu colega de gabinete, e à atual Dr.^a Joana Vitorino (pela amizade e companheirismo nos primeiros anos do trabalho). Dr. Luís Ferreira e Joana Lancastre, do C²TN, pela ajuda e cooperação nas análises termogravimétricas e FTIR.

Ao Grupo de Energética Molecular da Faculdade de Ciências, por me ter acolhido no seu laboratório nas minhas visitas à faculdade, em particular ao Abhinav Joseph e Dr. Ricardo Simões pelo apoio na utilização do difractor de XRD.

Um especial agradecimento ao Dr. Gervásio Pimenta, Dr.^a Paula Gorjão, Hugo e Sérgio, do Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) pela sua cooperação neste doutoramento através

da disponibilidade para a realização de análises de SEM-EDS das amostras por mim preparadas.

Agradeço a colaboração do IST nas pessoas da Prof^a. Dr.^a Ana Rego e Dr.^a Ana Ferraria, no que diz respeito as medições de XPS e à Dr.^a Isabel Nogueira do Microlab pelas medições de TEM.

Quero agradecer à minha família pelo apoio incondicional, à minha mãe e marido que me ajudam a superar as dificuldades e me dão força para nunca desistir. À minha pequenina Maria Inês que com o seu sorriso lindo me faz esquecer as dificuldades e querer enfrentar o futuro.

À memória do meu pai que eu acredito que teria o maior orgulho por me ver progredir e mesmo não estão estando fisicamente presente os seus ensinamentos estiveram sempre comigo para nunca desistir.

Um muito obrigado a todos por me terem feito alcançar os meus objetivos.

RESUMO

O trabalho desenvolvido nesta tese tinha dois grandes objetivos: 1) o desenvolvimento de um método simples, em solução, para a produção de nanopartículas de compostos intermetálicos binários e óxidos bimetálicos contendo elementos do bloco *f*; 2) a preparação de catalisadores úteis para a valorização do metano e produção de gás síntese ou hidrocarbonetos (etano, etileno).

No Capítulo 1 é apresentado o enquadramento desta tese, bem como uma revisão bibliográfica dos métodos de preparação de nanopartículas aplicáveis aos compostos intermetálicos e óxidos bimetálicos. São referidas também algumas das aplicações deste tipo de compostos e, de entre elas, é desenvolvida de um modo mais extenso a sua aplicação como catalisadores para a valorização de poluentes gasosos primários, por exemplo o metano, dióxido de carbono e óxido nitroso.

No Capítulo 2 são descritos todos métodos e técnicas utilizadas na síntese e caracterização dos compostos sintetizados. A parte experimental relativa aos estudos catalíticos dos compostos sintetizados também é apresentada.

No Capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na preparação dos compostos intermetálicos e óxidos bimetálicos, incluindo a sua caracterização estrutural e morfológica por várias técnicas (SEM, TEM e XRD).

As propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos são apresentadas no Capítulo 4. Nele são discutidos os resultados obtidos pelas duas técnicas mais comumente utilizadas, a absorção/dessorção de dióxido de carbono e a reação teste de desidrogenação/desidratação do 2-propanol. Ainda neste capítulo é apresentada e discutida a atividade de alguns compostos intermetálicos para a reação de hidrogenação do 2-metil-1,3-butadieno (uma reação isenta de oxigénio que preserva a fase intermetálica).

Nos Capítulos 5 e 6 é descrito e discutido, com grande detalhe, o comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos para a produção de gás de síntese e de hidrocarbonetos C_2 . Nestes capítulos é também descrito o estudo do efeito de diferentes agentes oxidantes (O_2 , CO_2 ou N_2O) e a sua influência na atividade e seletividade dos catalisadores.

Por fim são apresentadas as conclusões gerais do trabalho desenvolvido e as perspetivas de trabalho futuro.

PALAVRAS-CHAVE

Compostos intermetálicos binários e óxidos bimetálicos; Nanopartículas; Metano; Gás de síntese; Hidrocarbonetos

ABSTRACT

This thesis had two main goals: a) development of a simple method, in solution, to produce nanoparticles of binary intermetallic compounds and bimetallic oxides containing *f* block elements; b) preparation of catalysts useful for the valorization of methane and production of synthesis gas or hydrocarbons (ethane, ethylene) production.

Chapter 1 presents the framework of this thesis as well as a bibliographic review of nanoparticles preparation methods applied to intermetallic compounds and bimetallic oxides. Some of their applications are also presented. Among them, the mitigation of primary gaseous pollutants such as methane, carbon dioxide and nitrous oxide is developed in a more extended way.

In chapter 2, all methods and techniques used for the synthesis and characterization are described. The experimental part of the catalytic studies is also described.

Chapter 3 presents and discusses the results obtained for the preparation of the intermetallic and bimetallic oxides, including their structural and morphological characterization by SEM, TEM and XRD.

Acid-base properties of the bimetallic oxides containing *f*-block elements are described in Chapter 4. Two most commonly used techniques, the absorption/desorption of carbon dioxide and the reaction test dehydrogenation/dehydration of 2-propanol were used and the results discussed. The catalytic activity of some intermetallic compounds nanoparticles described in chapter 3 was studied for the hydrogenation reaction of 2-methyl-1,3-butadiene (a reaction without oxygen that preserves the intermetallic phase). The results are presented and discussed in this chapter.

In Chapters 5 and 6, the catalytic behavior of the bimetallic oxides for the production of synthesis gas and C₂ hydrocarbons is presented and discussed in great detail. The study of the effect of different oxidizing agents (O₂, CO₂ or N₂O) was also undertaken.

At the end, the final conclusions are presented and future work proposed.

KEYWORDS

Binary intermetallic compounds and bimetallic oxides; Nanoparticles; Methane, Syngas; Hydrocarbons

LISTA DE PUBLICAÇÕES**ARTIGOS**

1. M.S. Henriques, **A.C. Ferreira**, A. Cruz, L.M. Ferreira, J.B. Branco, P. Brázda, K. Jurek, T. Stora, A.P. Gonçalves, *Ceramics International*, **2015**, 41, 10795-10802.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.017
2. Joaquim B. Branco, **Ana C. Ferreira**, T. Almeida Gasche, Gervásio Pimenta, J.P. Leal, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2014**, 356, 3048-3058.
DOI: 10.1002/adsc.201400102
3. Joaquim B. Branco, **Ana C. Ferreira**, João P. Leal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2014**, 390, 45–51. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.03.005
4. Joaquim B. Branco, **Ana C. Ferreira**, Ana M. Botelho do Rego, Ana M. Ferraria, Gonçalo Lopes, Teresa Almeida Gasche, *Journal of Molecular Liquids*, **2014**, 191, 100–106. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.11.032
5. Joaquim B. Branco, **Ana C. Ferreira**, Ana M. Botelho do Rego, Ana M. Ferraria, Teresa Almeida Gasche, *ACS Catalysis*, **2012**, 2 (12), 2482–2489.
DOI: 10.1021/cs300530h
6. Joaquim B. Branco, Gonçalo Lopes, **Ana C. Ferreira**, *Catalysis Communications*, **2011**, 12, 1425–1427. DOI:10.1016/j.catcom.2011.05.023

COMUNICAÇÕES

1. Ana C. Ferreira, M.S. Henriques, Teresa A. Gasche, A.P. Gonçalves, João P. Leal, Joaquim B. Branco, "Preparation of nanostructured bimetallic oxides containing f block elements by electrospinning", XXIV Encontro Nacional da SPQ, Junho 2015, Coimbra, Portugal.
2. C.O. Soares, A.P. Gonçalves, Ana C. Ferreira, T. Almeida Gasche, J.B. Branco, "Copper catalysts containing f-block elements for valorization of C1 pollutants", XXIV Encontro Nacional da SPQ, Junho 2015, Coimbra, Portugal.

3. M.S. Henriques, A.C. Ferreira, A. Cruz, L.M. Ferreira, J.B. Branco, P. Brázda, K. Jurek, T. Stora, A.P. Gonçalves, "*On the preparation of Yb_2O_3 nano-materials by electrospinning*", COST Action CM1006 – EUFEN 4, Abril 2015, Lisboa, Portugal.
4. Ana C. Ferreira, João P. Leal, Joaquim B. Branco, "Uranium based compounds: new promising catalysts for the elimination of primary pollutants, COST Action CM1006 – EUFEN 4, Abril 2015, Lisboa, Portugal.
5. Cybelle O. Soares, Ana C. Ferreira, T. Almeida Gasche, Joaquim B. Branco, "*Copper-Lanthanides/Actinides oxides catalysts for the CO_2 mitigation through metanol production*", COST Action CM1006 – EUFEN 4, Abril 2015, Lisboa, Portugal.
6. M.S. Henriques, A. Cruz, J. Marçalo, Ana C. Ferreira, J. Branco, T. Stora, A.P. Gonçalves, "*Tailoring the microstructure of UC_x for improved radioisotope release of ISOL targets*", COST Action CM1006 – EUFEN 3, Abril 2014, Nuremberg, Alemanha.
7. Ana C. Ferreira, M.S. Henriques, A.P. Gonçalves, João P. Leal, Joaquim B. Branco, "*Preparation of Intermetallic compound nanoparticles by Electrospinning*", COST Action CM1006 – EUFEN 3, Abril 2014, Nuremberg, Alemanha.
8. Cybelle O. Soares, Ana C. Ferreira, T. Almeida Gasche, Joaquim B. Branco, "*Synthesis of bimetallic compounds for production of methanol*", 10ª Conferência de Química Inorgânica, Abril 2014, Costa da Caparica, Portugal.
9. Ana C. Ferreira, T. Almeida Gasche, João P. Leal, Joaquim B. Branco, "*Preparation of lanthanum-copper bimetallic nanoparticles*", 10ª Conferência de Química Inorgânica, Abril 2014, Costa da Caparica, Portugal.
10. Ana C. Ferreira, J.P. Leal, J. B. Branco, "*Nanocatalysts with f block elements*" EuropaCat XI, Setembro 2013, Lyon, França.
11. Ana C. Ferreira, J. P. Leal, Joaquim B. Branco, "*Nanomaterials with f block elements: Influence of chemical/physical properties in catalytic performance*", 11º Encontro de Química-Física, Maio 2013, Porto, Portugal.

12. Ana C. Ferreira, J. P. Leal, Joaquim B. Branco, "*Acid-basic proprieties of calcium-f element bimetallic oxide nanocatalysts*", COST Action CM1006 – EUFEN 2, Abril 2013, Dublin, Irlanda do Norte.
13. Ana C. Ferreira, J. P. Leal, Joaquim B. Branco, "*Oxidative coupling of methane using nitrous oxide as oxidant over calcium-rare earth oxides nanoparticles*", 3PYChem, Maio 2012, Porto, Portugal.
14. Ana C. Ferreira, J.P.Leal, Joaquim B. Branco, "*Syngas Production over M-Ni nanoparticles (M=Pr, Gd, Th and U)*", 3PYChem, Maio 2012, Porto, Portugal.
15. Ana C. Ferreira, T. Almeida Gasche, João P. Leal, Joaquim B. Branco, "*Synthesis of intermetallic nanoparticles containing f-elements*", COST Action CM1006 – EUFEN 1, Abril 2012, Salou-Tarragona, Espanha.
16. Gonçalo Lopes, Ana C. Ferreira, A.P.Gonçalves, Joaquim B. Branco, "*Selective oxidation of methane to C2 hydrocarbons with chloride molten salts*", XXII Encontro Nacional da SPQ, Julho 2011, Braga, Portugal.
17. Ana C. Ferreira, Gonçalo Lopes, A.P.Gonçalves, Joaquim B. Branco, "*Catalytic conversion of methane with N₂O using lanthanide chloride molten salts KCl-LnCl₃ (Ln=La, Ce, Sm, Dy, Yb)*", XXII Encontro Nacional da SPQ, Julho 2011, Braga, Portugal.
18. Ana C. Ferreira, João Paulo Leal, Joaquim B. Branco, "*Síntese de nanopartículas bimetales de lantanídeos*", Ciência QB – 1º Encontro de Alunos de Doutoramento da DQB-FCUL, Junho 2011, Lisboa, Portugal.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

2M1B	2-metil-1-buteno
2M2B	2-metil-2-buteno
3M1B	3-metil-1-buteno
An	Actínídeos
ButOH	1-butanol
CI	Compostos intermetálicos
Cn ou C ₂	Hidrocarbonetos (etano, etileno)
CO _x	óxidos de carbono (monóxido e dióxido de carbono)
DRM	Reforma seca do metano (<i>Dry reforming of methane</i>)
E _{aa}	Energia de ativação aparente
EDS	Espectroscopia de dispersão eletrônica
EG	Etilenoglicol
FC	Face cúbica
FH	Fase hexagonal
FO	Fase ortorrômbica
FR	Fase romboédrica
FT	Fase tetragonal
FTIR	Infravermelhos com transformada de Fourier
ISOP	Isopentano
Ln	Lantanídeos
OCM	Acoplamento oxidativo do metano (<i>Oxidative coupling of methane</i>)
POM	Oxidação parcial do metano (<i>Partial oxidation of methane</i>)
PVP	Polivinilpirrolidona
SEM	Microscopia de varrimento
SRM	Reforma a vapor do metano (<i>Steam reforming of methane</i>)
TEG	Tetraetilenoglicol
TEM	Microscopia de transmissão
T _m	Temperatura máxima de redução ou dessorção

TPD	Dessorção a temperatura programada (<i>Temperature programmed desorption</i>)
TPO	Oxidação a temperatura programada (<i>Temperature programmed oxidation</i>)
TPR	Redução a temperatura programada (<i>Temperature programmed reduction</i>)
XRD	Difração de raios-X

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO/PALAVRAS CHAVE	iii
ABSTRACT/KEYWORDS	v
LISTA DE PUBLICAÇÕES	vii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
ÍNDICE GERAL	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xxiii

1 INTRODUÇÃO | 1

1.1. OS ELEMENTOS DO BLOCO <i>f</i>	3
1.1.1. Lantanídeos	3
1.1.2. Actinídeos	6
1.2. NANOPARTÍCULAS E NANOESTRUTURAS	9
1.2.1. Definição e principais propriedades	9
1.2.2. Síntese de nanopartículas	10
1.3. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	12
1.3.1. Síntese de compostos intermetálicos	13
1.3.1.1. Métodos convencionais	13
1.3.1.2. Métodos de síntese de nanopartículas de compostos intermetálicos e óxidos bimetálicos	13
1.3.1.2.1. Método de bioedução	14
1.3.1.2.2. Método de poliol	16
1.3.1.2.3. Método solvotérmico	17
1.3.1.2.4. Técnica de eletrofiação	18
1.3.1.2.5. Método sol-gel	19
1.3.2. Aplicação de compostos intermetálicos binários	21
1.3.2.1. Armazenamento de hidrogénio – baterias de Ni/MH e células de combustível	21
1.3.2.2. Aplicações catalíticas	22
1.3.2.2.1. Reações de hidrogenação	23
1.3.2.2.2. Síntese do amoníaco	25
1.3.2.2.3. Síntese do metanol	26
1.3.2.2.4. Ativação do metano	27
1.4. CATÁLISE COM ELEMENTOS DO BLOCO <i>F</i> PARA A VALORIZAÇÃO DE POLUENTES GASOSOS PRIMÁRIOS	29
1.4.1. Poluentes gasosos primários	29

1.4.2. Valorização do metano e dióxido de carbono: produção de gás de síntese	33
1.4.2.1. Introdução	33
1.4.2.2. Catalisadores	35
1.4.2.3. Mecanismo	36
1.4.3. Valorização do metano e óxido nitroso: produção direta de hidrocarbonetos	37
1.4.3.1. Introdução	37
1.4.3.2. Catalisadores	38
1.4.3.3. Mecanismo	39
1.4.3.4. Espécies de oxigênio	41
1.5. OBJETIVO DO TRABALHO	42
1.6. BIBLIOGRAFIA	43

2 PARTE EXPERIMENTAL | 55

2.1. SÍNTESE DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS BIMETÁLICOS NANOESTRUTURADOS CONTENDO ELEMENTOS DO BLOCO f	57
2.1.1. Método de bioedução	57
2.1.2. Método poliol	58
2.1.3. Método solvotérmico	59
2.1.4. Técnica de eletrofição	63
2.1.5. Método sol-gel	65
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS	67
2.2.1. Difração de raios-X de pós	67
2.2.2. Microscopia eletrônica de varrimento e de transmissão	68
2.2.3. Análise elementar e termogravimétrica e FTIR (infravermelhos com transformada de Fourier)	70
2.2.4. Determinação da área superficial de óxidos bimetálicos	72
2.2.5. Redução a temperatura programada (H ₂ -TPR)	72
2.2.6. Avaliação das propriedades ácido-base	73
2.2.6.1. Dessorção a temperatura programada (CO ₂ -TPD)	74
2.2.6.2. Desidrogenação/desidratação do 2-propanol	75
2.3. ESTUDOS CATALÍTICOS	77
2.3.1. Oxidação parcial e acoplamento oxidativo do metano	77
2.3.2. Hidrogenação do 2-metil-1,3-butanodieno (Isopreno)	78
2.4. BIBLIOGRAFIA	79

3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS BIMETÁLICOS |81

3.1. NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	83
3.1.1. LnCu_2 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$)	83
3.1.2. LnNi_5 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Dy}$)	87
3.1.3. SmCo_5	88
3.1.4. DyFe_3	89
3.2. ÓXIDOS BIMETÁLICOS NANOESTRUTURADOS	90
3.2.1. Síntese e caracterização estrutural	90
3.2.1.1. Cu-Elemento do bloco f ($\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Th}$)	90
3.2.1.2. Ni-Elemento do bloco f ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Th}, \text{U}$)	94
3.2.1.3. Co-Sm e Fe-Dy	99
3.2.1.4. Ca-Lantanídeos ($\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$) e Ca-Actinídeos (Th, U)	104
3.2.2. Estudos de H_2 -TPR	106
3.3. CONCLUSÃO	111
3.4. BIBLIOGRAFIA	111

4 CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE DOS ÓXIDOS BIMETÁLICOS E COMPOSTOS INTERMETÁLICOS |113

4.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE	115
4.2. ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE CO_2	116
4.3. DESIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO DO 2-PROPANOL	119
4.3.1. Óxidos de elementos do bloco f	119
4.3.2. Óxidos bimetálicos	121
4.4. HIDROGENAÇÃO DO 2-METIL-1,3-BUTADIENO (ISOPRENO)	125
4.5. CONCLUSÃO	128
4.6. BIBLIOGRAFIA	128

5 VALORIZAÇÃO DO METANO E DIÓXIDO DE CARBONO: PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE |131

5.1. OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO (POM)	133
5.2. ÓXIDOS SIMPLES DE ELEMENTOS DO BLOCO f	133
5.3. ÓXIDOS BIMETÁLICOS DE NI-ELEMENTO DO BLOCO f	136
5.3.1. Efeito da temperatura	136
5.3.2. Influência do elemento do bloco f	138
5.3.3. Estudo da reforma seca do metano ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$)	141

5.3.4. Estudo de estabilidade	143
5.3.5. Efeito do método de preparação/Comparação com catalisadores comerciais	145
5.4. CONCLUSÃO	150
5.5. BIBLIOGRAFIA	151

6 VALORIZAÇÃO DO METANO E ÓXIDO NITROSO: PRODUÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS |153

6.1. ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO	155
6.2. ÓXIDOS SIMPLES DE ELEMENTOS DO BLOCO <i>f</i>	156
6.2.1. Efeito da temperatura	156
6.2.2. Efeito da razão molar dos reagentes	159
6.2.3. Influência das propriedades dos óxidos simples de elementos do bloco <i>f</i>	160
6.3. ÓXIDOS BIMETÁLICOS Ca-ELEMENTO DO BLOCO <i>f</i>	161
6.3.1. Efeito da temperatura	162
6.3.2. Efeito da razão molar dos reagentes	164
6.3.3. Estudo de estabilidade	165
6.3.4. Influência do elemento do bloco <i>f</i>	166
6.3.5. Efeito do agente oxidante	169
6.4. COMPARAÇÃO COM OUTROS CATALISADORES	170
6.5. CONCLUSÃO	171
6.6. BIBLIOGRAFIA	172

7 CONCLUSÃO GERAL E PERSPETIVAS |175

ANEXO I. PARÂMETROS IMPORTANTES NA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO |179

ANEXO II. ESPETROS DE XRD DOS CATALISADORES APÓS A REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO DO 2-PROPANOL |186

ÍNDICE DE FIGURAS

1 INTRODUÇÃO

Figura 1.1.	Representação espacial das orbitais d e f .	3
Figura 1.2.	Reações dos lantanídeos.	5
Figura 1.3.	Algumas reações típicas dos actínídeos (a) tório; (b) urânio.	8
Figura 1.4.	Imagens de microscopia eletrônica de diferentes formas dos materiais nanométricos (a) imagem de TEM de nanovaretas de Sm_2O_3 , (b) imagem de SEM de nanofibras PVP/ LaNi_5 oxidadas, (c) imagem de TEM de nanotubos de In_2O_3 - CeO_2 .	9
Figura 1.5.	Representação esquemática de diferentes estruturas de nanopartículas bimetálicas (a) estruturas "core-shell"; (b) heteroestrutura; (c) Estrutura intermetálica ou liga; e (d) estruturas "multishell".	10
Figura 1.6.	Metodologias usuais para a síntese de nanopartículas.	11
Figura 1.7.	Estruturas cristalinas mais comuns em intermetálicos binários: (a) cúbica do ThNi_2 ortorrômbica do CeCu_2 ; (b) hexagonal do SmCo_5 e (b) romboédrica do DyFe_3 .	12
Figura 1.8.	Estruturas do ácido tânico (a) e do ácido gálico (b).	14
Figura 1.9.	Representação esquemática das várias morfologias possíveis para nanopartículas metálicas obtidas pela redução mediada pelo ácido tânico, dependendo do pH, temperatura e razão molar.	15
Figura 1.10.	Ilustração esquemática do processo de redução de sais metálicos na presença de um polímero estabilizador.	16
Figura 1.11.	Autoclave normalmente utilizado no método solvotérmico/hidrotérmico.	17
Figura 1.12.	Esquema da montagem experimental para a técnica de electrofiação.	19
Figura 1.13.	Vários passos do processo sol-gel de modo controlar a morfologia final do produto.	20
Figura 1.14.	Estruturas químicas dos agentes quelantes mais utilizados no método de Pechini: (a) ácido cítrico; (b) ácido málico e (c) ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA).	21
Figura 1.15.	Ilustração esquemática de (a) Baterias de Ni/MH (b) Célula de combustível.	22
Figura 1.16.	Esquema reacional da hidrogenação do 2-metil-1,3-butadieno.	24
Figura 1.17.	Efeito da razão molar H_2 /nitrilo na seletividade em aminas para o LaCu_2 a 250°C . Condições reacionais: $P_{\text{nitrilo}} = 0,01\text{-}0,16\text{ bar}$, num fluxo gasoso de hidrogénio puro à pressão atmosférica e $\text{WHSV} = 2\text{ h}^{-1}$.	25
Figura 1.18.	Resultados experimentais da atividade e estrutura após a ativação N_2/H_2 do CeRu_2 a 50 bar / 450°C .	26

Figura 1.19.	Valorização do metano para a produção de gás de síntese. GHSV =8500 mL/h; T=750 °C.	28
Figura 1.20.	Valorização do metano para a produção de hidrocarbonetos. GHSV=850 mL/g; T=700 °C.	28
Figura 1.21.	Gráfico das emissões globais dos principais gases de efeito de estufa.	30
Figura 1.22.	Fontes das emissões de dióxido de carbono (a) Atividade humana; (b) em particular fontes dos combustíveis fósseis.	30
Figura 1.23.	Fontes das emissões de óxido nitroso resultante da atividade humana.	31
Figura 1.24.	Fontes das emissões de metano resultante da atividade humana.	31
Figura 1.25.	Principais processos do metano.	32
Figura 1.26.	Equilíbrio termodinâmico a (a) 0,1 MPa e a (b) 0,8 MPa; (■) Conversão do CH ₄ ; (●) Seletividade em CO; (▲) Seletividade em CO ₂ e (▼) Seletividade em H ₂ .	34
Figura 1.27.	Vias para a formação de carbono nos catalisadores de níquel.	35
Figura 1.28.	Representação termodinâmica da reação de oxidação parcial do metano.	37
Figura 1.29.	Esquema simplificado da reação de OCM.	40
Figura 1.30.	Mecanismo reacional da reação do metano com o óxido nitroso.	42

2 PARTE EXPERIMENTAL

Figura 2.1.	Ilustração da lei de Bragg.	67
Figura 2.2.	Ilustração de um microscópio eletrónico	69
Figura 2.3.	Análise termogravimétrica das nanofibras obtidas pela técnica de eletrofiação.	71
Figura 2.4.	Espectro de infravermelhos das nanofibras sintetizadas por eletrofiação	72
Figura 2.5.	Equipamento Micrometrics ChemiSorb 2720 - ChemiSoft TPx.	73
Figura 2.6.	Perfis de CO ₂ -TPD do óxido bimetálico Ca-Yb e do CaO.	74
Figura 2.7.	Esquema da montagem experimental para o CO ₂ -TPD.	75
Figura 2.8.	Esquema reacional da desidrogenação/desidratação do 2-propanol.	75
Figura 2.9.	Esquema da montagem experimental para a reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol.	76

3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS BIMETÁLICOS

Figura 3.1.	Amostra de LaCu ₂ após tratamento térmico a 300 °C sob árgon: (a) Difrátograma de XRD; (b) Imagem de SEM.	83
--------------------	--	-----------

Figura 3.2.	Caracterização por SEM das amostras LaCu_2 obtidas pelo método do poliol após tratamento a 900 °C em atmosfera inerte: (a) Imagem de SEM (x5000) e (b) TEM (100 nm) para a amostra em etilenoglicol e (c) Imagem de SEM (x3000), em tetraetilenoglicol.	84
Figura 3.3.	Difratogramas de XRD correspondente para a amostra LaCu_2 após (a) tratamento em atmosfera inerte (b) tratamento redutor na presença de cálcio metálico.	85
Figura 3.4.	Imagens de SEM das amostras de LaCu_2 obtidas pelo método solvotérmico (a) LaCu_2 em EG sem adição de NaOH; (b) LaCu_2 em 1-butanol; (c) LaCu_2 em EG com adição de NaOH e em TEG após tratamento a 900 °C em atmosfera inerte.	86
Figura 3.5.	Difratograma de XRD (a) e Imagem de SEM (b) da amostra LaNi_5 obtida por eletrofição após tratamento redutor a 900 °C sob H_2 e na presença de cálcio metálico.	87
Figura 3.6.	Difratogramas de XRD da amostra SmCo_5 obtida por solvotérmico e eletrofição após (a) tratamento redutor a 900 °C sob H_2 (b) tratamento redutor a 900 °C sob H_2 e na presença de cálcio metálico.	88
Figura 3.7.	Imagem de SEM da amostra SmCo_5 obtida por electrofição após tratamento redutor a 900 °C sob H_2 e na presença de cálcio metálico.	89
Figura 3.8.	(a) Imagem de TEM e (b) Imagem de SEM (x5000) da amostra DyFe_3 obtida pelo método solvotérmico após tratamento sob atmosfera inerte.	89
Figura 3.9.	Difratogramas de XRD da amostra DyFe_3 (a) obtida por solvotérmico após tratamento redutor a 900 °C sob H_2 ; (b) obtida por eletrofição reduzida a 1000 °C sob H_2 puro na presença de cálcio metálico.	90
Figura 3.10.	Imagens de SEM: (a) óxido bimetálico de cobre-lantânio obtido pelo método do poliol (inserção: ampliação x6500); (b) óxido bimetálico de cobre-samário obtido pelo método solvotérmico (em EG + NaOH ou em TEG), (inserção: ampliação x10000; mapeamento, verde para o Cu, vermelho para o Sm); (c) óxido bimetálico de cobre-cério obtido por eletrofição (inserção: ampliação x18000); e (d) óxido bimetálico de cobre-cério obtido por método sol-gel (ampliação x5000; mapeamento, verde para o Cu, vermelho para o Ce).	91
Figura 3.11.	Difratogramas de XRD representativos das amostras de óxidos bimetálicos (a) de cobre lantanídeo (Cu-La-O, Cu-Sm-O) e (b) de cobre-cério (Cu-Ce-O) e cobre-tório (Cu-Th-O) obtidos a 900 °C.	93
Figura 3.12.	Difratograma de XRD das fibras de cobre-lantânio calcinadas a 600 °C.	94
Figura 3.13.	Imagens de SEM: (a) óxido bimetálico de níquel-samário obtido pelo método solvotérmico (em EG + NaOH ou em TEG), (inserção: ampliação x10000; mapeamento, verde para o Ni, vermelho para o Sm); (b) óxido bimetálico de níquel-gadolíneo obtido pelo método sol-gel (inserção de ampliação x25000 e mapeamento, Gd (vermelho) e Ni (verde)); (c) óxido bimetálico de níquel-lantânio obtido por eletrofição aquecimento – 10 °C/min (inserção: ampliação x5000 com mapeamento da amostra, Ni (vermelho) e La (verde); (d) óxido bimetálico de níquel-lantânio obtido por eletrofição aquecimento – 1 °C/min.	95
Figura 3.14.	Difratogramas de XRD dos óxidos bimetálicos obtidas pelo método solvotérmico após calcinação a 900 °C: Ni-La-O, Ni-Gd-O e Ni-Sm-O.	97

Figura 3.15.	Difratogramas de XRD correspondentes ao estudo do efeito da temperatura de calcinação para amostra Ni-La obtida por eletrofiação (a) 600 e 700 °C e (b) 800 e 900 °C.	97
Figura 3.16.	Difratograma de XRD para o óxido bimetalico de níquel-disprósio a 900 °C.	98
Figure 3.17.	Difratogramas de XRD dos óxidos bimetalicos de níquel-elementos do bloco <i>f</i> (M = Pr, Gd, Th, U) calcinado a diferentes temperaturas (a) 650 °C e (b) 900 °C.	99
Figura 3.18.	Imagens de SEM para os óxidos bimetalicos de cobalto-samário; (a) método solvotérmico (em EG + NaOH ou em TEG), (inserção: ampliação x16000); (c) electrofiação aquecimento – 10 °C/min (inserção: ampliação x5000); (e) electrofiação aquecimento – 1 °C/min e para os óxidos bimetalicos de ferro-disprósio (b) método solvotérmico (em EG + NaOH ou em TEG), (inserção: ampliação x5000) e mapeamento, Dy (vermelho) e Fe (verde); (d) eletrofiação aquecimento – 10 °C/min (inserção: ampliação x5000) e (f) aquecimento – 1 °C/min.	100
Figura 3.19.	Efeito da temperatura de calcinação dos óxidos bimetalicos de cobalto-samário obtidos por eletrofiação a (a) 600 °C; (b) 700 °C e (c) 800 e 900 °C.	101
Figura 3.20.	Efeito da temperatura de calcinação dos óxidos bimetalicos de ferro-disprósio obtidos por eletrofiação (a) 600 °C; (b) 700 °C e (c) 800 e 900 °C.	102
Figura 3.21.	Imagens de SEM para (a) Ca-Th-O (inserção: ampliação x12000; mapeamento, vermelho para o Ca, verde para o Th) e (b) Ca-U-O (inserção: ampliação x27000; mapeamento, azul para o Ca, verde para o U).	103
Figura 3.22.	Imagens de TEM dos óxidos bimetalicos de cálcio-lantanídeos/actinídeos: (a) Ca-Ce-O, (b) Ca-Yb-O, (c) Ca-Th-O e (d) Ca-U-O.	104
Figura 3.23.	Difratogramas de XRD dos óxidos bimetalicos de cálcio-lantanídeos (a) Ca-Ln-O, Ln=La, Ce, Sm, (b) Ca-Ln-O Ln= Gd, Yb.	104
Figura 3.24.	Difratogramas de XRD dos óxidos bimetalicos de cálcio-actinídeos (An=Th, U).	105
Figura 3.25.	H ₂ -TPR dos óxidos bimetalicos de cobre-lantânio (Cu-La-O) obtidos por diferentes métodos.	106
Figura 3.26.	H ₂ -TPR dos óxidos bimetalicos cobre-cério (Cu-Ce-O) obtidos por oxidação controlada de amostras preparadas por eletrofiação.	107
Figura 3.27.	H ₂ -TPR do óxido bimetalico de cobre-tório (Cu-Th-O) por oxidação controlada de amostras obtidas pelo método sol-gel.	107
Figura 3.28.	H ₂ -TPR dos óxidos bimetalicos de níquel-lantanídeos (Ni-Ln-O, Ln=La, Dy) obtidos por electrofiação.	109
Figura 3.29.	H ₂ -TPR dos óxidos bimetalicos de níquel-elementos do bloco <i>f</i> obtidas pelo método sol-gel.	109
Figura 3.30.	H ₂ -TPR do óxido bimetalico de cobalto-samário obtido por eletrofiação.	110
Figura 3.31.	H ₂ -TPR do óxido bimetalico de ferro-disprósio obtido por eletrofiação.	110

4 CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE DOS ÓXIDOS BIMETÁLICOS E COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Figura 4.1.	Esquema mecanístico da desidratação do 2-propanol.	116
Figura 4.2.	Perfis de CO ₂ -TPD dos óxidos bimetálicos de cálcio-lantanídeos (Ca-Ln-O, Ln=La, Ce, Sm, Gd e Yb).	116
Figura 4.3.	Perfis de CO ₂ -TPD dos óxidos bimetálicos de cálcio-actinídeos (Ca-An-O, An=Th, U).	117
Figura 4.4.	Propriedades ácido-base dos óxidos de actinídeos (TSS do <i>inglês total sites</i> , CO ₂ -TPD; va/vp, razão entre a seletividade da acetona (a) e do propeno (p) na desidratação/desidrogenação oxidativa do 2-propanol a 250 °C.	120
Figura 4.5.	Propriedades ácido-base dos óxidos de actinídeos (TSS do <i>inglês total sites</i> , CO ₂ -TPD; va/vp, razão entre a seletividade da acetona (a) e do propeno (p) na desidrogenação/desidratação do 2-propanol 300 °C..	120
Figura 4.6.	Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco <i>f</i> : desidrogenação/desidratação do 2-propanol (a) em atmosfera oxidativa e (b) atmosfera inerte a 300 °C.	122
Figura 4.7.	Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos de cálcio-actinídeos: desidrogenação/desidratação do 2-propanol (a) em atmosfera oxidativa e (b) atmosfera inerte a 300 °C.	123
Figura 4.8.	Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos de cálcio-actinídeos: (TSS do <i>inglês total sites</i> , CO ₂ -TPD; va/vp, razão entre a seletividade da acetona (a) e do propeno (p) na decomposição oxidativa do 2-propanol 300 °C.	124
Figura 4.9.	Esquema reacional da hidrogenação do 2-metil-1,3-butadieno.	125
Figura 4.10.	Esquema mecanístico da reação de hidrogenação do isopreno	127

5 VALORIZAÇÃO DO METANO E DIÓXIDO DE CARBONO: PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Figura 5.1.	Efeito da temperatura no comportamento catalítico dos óxidos simples de elementos do bloco <i>f</i> e de níquel (a) conversão do CH ₄ ; (b) seletividade em H ₂ ; (c) seletividade em CO; (d) seletividade em CO ₂ e (e) seletividade em hidrocarbonetos C ₂ (etano e etileno).	134
Figura 5.2.	Efeito da temperatura no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos de Ni-elementos do bloco <i>f</i> (a) conversão do CH ₄ ; (b) seletividade em H ₂ ; (c) seletividade em CO e (d) seletividade em CO ₂ .	136
Figura 5.3.	Influência da basicidade relativa (va/vp) no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos de níquel-elementos do bloco <i>f</i> a (a) 550 °C e (b) 650 °C.	139
Figure 5.4.	Difratogramas de XRD dos óxidos bimetálicos de níquel-elementos do bloco <i>f</i> (Pr, Gd, Th, U) após a reação de oxidação do metano.	140
Figura 5.5.	Estudo de estabilidade do óxido bimetálico de níquel-gadolínio: efeito da temperatura e GHSV na conversão do CH ₄ (símbolos brancos para GHSV de 8500 mL/g.h, e símbolos pretos para GHSV de 70000 mL/g.h).	143

Figura 5.6.	Estudo de estabilidade do óxido bimetálico de níquel-gadolínio: efeito da temperatura na seletividade em gás de síntese (a) GHSV de 8500 mL/g.h, (b) GHSV de 70000 mL/g.h.	144
Figura 5.7.	Estudo de estabilidade do óxido bimetálico de níquel-urânio: efeito da temperatura na atividade catalítica a um GHSV de 70000 mL/g.h.	145
Figura 5.8.	Efeito da temperatura e do método de preparação na atividade catalítica dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco <i>f</i> : (a) 550 °C; (b) 650 °C e (c) 750 °C. (Símbolos a negro, catalisadores preparados por oxidação controlada de compostos intermetálicos; símbolos a branco, catalisadores preparados pelo método sol-gel).	149
Figura 5.9.	Influência do tamanho da partícula (♦) na atividade (a) e seletividade (b, c) a 550 °C (●) e 650 °C (■). Óxidos bimetálicos preparados por sol-gel (símbolos pretos); via oxidação controlada do composto intermetálico (símbolos brancos).	150
Figura 5.10.	Correlação entre o tamanho das partículas e a basicidade dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco <i>f</i> obtidos pelo método sol-gel.	150

6 VALORIZAÇÃO DO METANO E ÓXIDO NITROSO: PRODUÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS

Figura 6.1.	Energia de Gibbs para a reação OCM para a produção de etileno usando diferentes agentes oxidantes: O ₂ , N ₂ O, CO ₂ e H ₂ O.	156
Figura 6.2.	Efeito da temperatura na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos simples de lantanídeos comerciais.	157
Figura 6.3.	Efeito da temperatura na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos simples de actinídeos comerciais.	158
Figura 6.4.	Efeito da razão molar dos reagentes na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos simples de lantanídeos.	159
Figura 6.5.	Influência das propriedades dos óxidos de elementos do bloco <i>f</i> na seletividade em hidrocarbonetos dos óxidos bimetálicos de lantanídeos.	161
Figura 6.6.	Efeito da temperatura na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos bimetálicos Ca-Ln.	162
Figura 6.7.	Efeito da temperatura na atividade e seletividade dos óxidos bimetálicos Ca-An.	163
Figura 6.8.	Efeito da variação da razão molar entre os reagentes (CH ₄ /N ₂ O) na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos bimetálicos de Ca-Ln.	164
Figura 6.9.	Efeito da variação da razão molar entre os reagentes (CH ₄ /N ₂ O) na atividade e seletividade dos óxidos bimetálicos Ca-An.	165
Figura 6.10.	Estudo de estabilidade para o óxido bimetálico Ca-La, na reação de acoplamento oxidativo do metano.	166
Figura 6.11.	Influência da basicidade na seletividade em hidrocarbonetos dos óxidos bimetálicos (a) Ca-Ln e (b) Ca-An a 750 °C.	167

ÍNDICE DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO

Tabela 1.1.	Configurações eletrônicas e raios dos lantanídeos.	4
Tabela 1.2.	Cores aproximadas dos íons de lantanídeos em solução aquosa.	4
Tabela 1.3.	Configurações eletrônicas e raios dos actinídeos.	7
Tabela 1.4.	Atividade catalítica de alguns compostos intermetálicos para a síntese de amoníaco (723 K a 70 bar).	25
Tabela 1.5.	Atividade catalítica para a síntese do metanol de alguns compostos intermetálicos de cobre-lantanídeo.	27

2 PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 2.1.	Quadro resumo da caracterização dos óxidos bimetálicos de cobre-lantanídeos/actinídeos (Ln=La,Ce; An=Th) e níquel-lantanídeos/actinídeos (Ln=Pr, Gd; An=Th, U).	66
Tabela 2.2.	Quadro resumo da caracterização dos óxidos bimetálicos de cálcio-lantanídeos (Ln=La, Ce, Sm, Gd, Yb) e Ca-actinídeos (An=Th, U).	66
Tabela 2.3.	Resultados da redução a temperatura programada dos óxidos bimetálicos sintetizados por diferentes métodos.	73

3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS BIMETÁLICOS

Tabela 3.1.	Caracterização dos óxidos bimetálicos de Cu-elemento do bloco <i>f</i> calcinados a 900 °C.	91
Tabela 3.2.	Caracterização dos óxidos bimetálicos de Ni-elemento do bloco <i>f</i> obtidos a 900 °C.	96
Tabela 3.3.	Caracterização das amostras de óxidos bimetálicos de cobalto-samário e ferro-disprósio obtidos após calcinação a 900 °C.	101
Tabela 3.4.	Quadro resumo da caracterização dos óxidos bimetálicos de Ca-elemento do bloco <i>f</i> .	106
Tabela 3.5.	Resultados da redução a temperatura programada dos óxidos bimetálicos sintetizados por diferentes métodos.	108

4 CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE DOS ÓXIDOS BIMETÁLICOS E COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Tabela 4.1.	Quantificação e natureza dos sítios básicos dos óxidos simples de elementos do bloco <i>f</i> e dos óxidos bimetálicos de cálcio-elemento do bloco <i>f</i> .	117
--------------------	---	------------

Tabela 4.2.	Basicidade relativa dos óxidos de lantanídeos comerciais, desidrogenação/ desidratação do 2-propanol a 250 °C.	131
Tabela 4.3.	Basicidade dos óxidos de actinídeos comerciais – desidrogenação/desidratação do 2-propanol em atmosfera oxidativa e em atmosfera inerte (valores entre parênteses) a 300 °C.	132
Tabela 4.4.	Resultados obtidos para a hidrogenação do isopreno a diferentes temperaturas, $WHSV \approx 20 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{isopreno}=3$, $t=1\text{h}$.	134

5 VALORIZAÇÃO DO METANO E DIÓXIDO DE CARBONO: PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Tabela 5.1.	Efeito dos agentes oxidantes na atividade e seletividade dos óxidos bimetalícos de níquel-elemento do bloco <i>f</i> ($GHSV=8500 \text{ mL/g.h}$).	150
Tabela 5.2.	Efeito dos agentes oxidantes na atividade e seletividade dos óxidos bimetalícos de níquel-elemento do bloco <i>f</i> ($GHSV=70000 \text{ mL/g.h}$).	151

6 VALORIZAÇÃO DO METANO E ÓXIDO NITROSO: PRODUÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS

Tabela 6.1.	Ativação do metano usando N_2O como agente oxidante: óxidos puros de lantanídeos e actinídeos ($CH_4/N_2O=1$, $T=750 \text{ °C}$).	160
Tabela 6.2.	Resultados detalhados da atividade e seletividade dos óxidos bimetalícos de cálcio-actinídeos e óxidos simples de elementos do bloco <i>f</i> ($CH_4/N_2O=1$; $CH_4/O_2=2$, $GHSV=8500 \text{ mL/g.h}$).	163
Tabela 6.3.	Energias de ativação aparente dos óxidos simples de elementos do bloco <i>f</i> e óxido de cálcio.	169
Tabela 6.4.	Resultados de outros catalisadores utilizados para a obtenção direta de hidrocarbonetos através da OCM com N_2O a 700-750 °C, $CH_4/N_2O=0,5$.	170

INTRODUÇÃO

CONTEÚDO

1.1. OS ELEMENTOS DO BLOCO <i>f</i>	3
1.2. NANOPARTÍCULAS E NANOESTRUTURAS	9
1.3. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	12
1.4. CATÁLISE COM ELEMENTOS DO BLOCO <i>f</i> PARA A VALORIZAÇÃO DE POLUENTES GASOSOS PRIMÁRIOS	29
1.5. OBJETIVO DO TRABALHO	42
1.6. BIBLIOGRAFIA	43

1.1. OS ELEMENTOS DO BLOCO *f*

Na tabela periódica todos os elementos que têm elétrons de valência nas orbitais *f* são denominados por elementos do bloco *f*. As orbitais *f* têm características particulares em termos de simetria, energia e extensão radial sendo muito diferentes das orbitais *d* (figura 1.1), tendo por isso denominação diferente ^{1,2}. Os elementos do bloco *f* dividem-se em dois grupos: os lantanídeos (La-Lu) e os actinídeos (Ac-Lr). Estes elementos são também conhecidos como elementos de transição interna ².

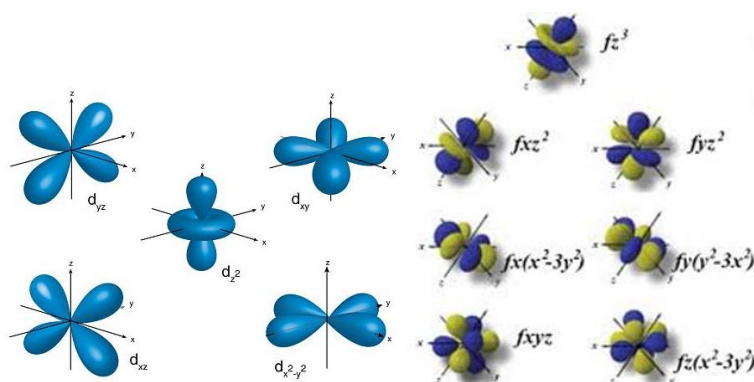


Figura 1.1. Representação espacial das orbitais *d* e *f*.

1.1.1. LANTANÍDEOS

Os lantanídeos são muitas vezes designados de terras raras (em que se incluem também o escândio (Sc) e o ítrio (Y)). A utilização da expressão “raras” não é adequada, uma vez que vários destes elementos 4*f* são bastante abundantes comparativamente a outros metais. Como exemplo, comparando a abundância do ouro na crosta terrestre (4 mg de ouro por 1kg de crosta terrestre) com a dos lantanídeos (exceto o promécio que não ocorre naturalmente) esta é em geral 2500 vezes menor, sendo o lantânio (35 ppm), o cério (66 ppm) e o neodímio (40 ppm) os mais abundantes, variando os valores entre 0,5 e 7 ppm para os restantes elementos ³.

Os lantanídeos são geralmente designados pelo símbolo Ln. A fonte principal de obtenção de lantanídeos é pela sua extração do mineral monazite (Ln, Th)PO₄ (rico em lantanídeos do principio da série) ³, existindo outros em que se encontram também numa percentagem elevada, como é o caso dos minerais bastnasite (LnFCO₃) e xenotime (Y,Ln)PO₄ (rico em lantanídeos do fim da série) ³. As propriedades gerais dos lantanídeos são apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Configurações eletrônicas e raios dos lantanídeos ^{1,3,4}.

Z	Símbolo	Configurações eletrônicas				Raio (pm)		E° / (V)
		Ln	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln	Ln ³⁺	(Ln/Ln ³⁺)
57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	5d ¹	4f ⁰		188	116	2,37
58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ²	4f ¹	4f ⁰	183	114	2,34
59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹	182	113	2,35
60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	181	111	2,32
61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	4f ⁵	4f ⁴		181	109	2,29
62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵		180	108	2,30
63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6f ²	4f ⁷	4f ⁶		199	107	1,99
64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷		180	105	2,29
65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6f ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷	178	104	2,30
66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸	177	103	2,29
67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰		176	102	2,33
68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹		175	100	2,31
69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²		174	99	2,31
70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³		194	99	2,22
71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹	4f ¹⁴		173	98	2,30

O estado de oxidação +3 é o mais estável e que domina a química dos lantanídeos. Este facto é devido, principalmente, aos valores relativamente baixos das três primeiras energias de ionização, sendo a sua soma inferior à quarta energia de ionização ¹. Alguns elementos apresentam contudo outros estados de oxidação como é caso do Ce⁴⁺ (4f⁰) (agente oxidante forte) Sm²⁺ (4f⁶), Eu²⁺ (4f⁷) e Yb²⁺ (4f¹⁴), (agentes redutores fortes) ^{1,3}. Todos os iões trivalentes apresentam coloração quer no estado sólido quer em solução aquosa (Tabela 1.2). No caso do La³⁺, Ce³⁺, Yb³⁺ e do Lu³⁺, a sua coloração é branca, o que poderá ser devido à presença de eletrões *f* não totalmente emparelhados ².

Tabela 1.2. Cores aproximadas dos iões de lantanídeos em solução aquosa ².

Estado de oxidação	Números atômicos dos lantanídeos														
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
+2						Sm ²⁺	Eu ²⁺						Tm ²⁺	Yb ²⁺	
+3	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
+4		Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Nd ⁴⁺					Tb ⁴⁺	Dy ⁴⁺					

Os iões de lantanídeos podem ser diamagnéticos, ou seja, não terem eletrões desemparelhados, como é o caso dos do tipo f⁰ (La³⁺ e Ce⁴⁺) e do tipo f¹⁴ (Yb²⁺ e Lu³⁺) ou então serem paramagnéticos, e terem alguns eletrões desemparelhados, como é o caso dos restantes iões trivalentes (Ce³⁺ a Yb³⁺) ^{1,2,5}.

Uma outra particularidade dos iões trivalentes de lantanídeos é a diminuição do seu raio iónico com o aumento do número atómico. Todos os lantanídeos têm dois eletrões na camada mais externa, numa configuração 6s² e ao aumento de um protão no núcleo corresponde um aumento de eletrões no subnível 4f. Por outro lado, os orbitais 4f não são

muito eficientes no efeito de blindagem que atenuaria o efeito do núcleo sobre os eletrões mais externos. Assim, ao longo da série observa-se uma diminuição contínua do raio do ião Ln^{3+} , que diminui de 116 pm no lantânio a 98 pm no caso do lutécio. Este efeito é denominado “contração dos lantanídeos”⁶. Com exceção dos elementos Eu e Yb, este efeito de contração também é notório para os raios atômicos dos lantanídeos no estado de oxidação zero embora menos acentuado (ver Tabela 1.1).

Outra característica bastante relevante, até mesmo condicionante da química dos lantanídeos reside no facto destes elementos serem muito oxofílicos, ou seja, formarem facilmente óxidos por hidrólise ou captação de oxigénio, seja por reação com oxigénio molecular ou por abstração de reagentes e compostos que o contenham, sendo na maioria das vezes indispensáveis condições isentas de oxigénio para o seu manuseamento^{1,2}.

Adicionalmente, estes metais têm um elevado poder redutor, semelhante ao dos metais alcalino-terrosos como o magnésio (-2,36 V). Os valores dos potenciais de oxidação-redução (E^0) da semi-reação: $\text{Ln}^{3+}(\text{aq.}) + 3e^- \rightarrow \text{Ln}(\text{s})$ situam-se na gama de -1,99 a -2,37 V, o que aliado à sua oxifilicidade dificulta imenso a sua redução, nomeadamente em solução.

Na Figura 1.2 apresentam-se algumas das reações típicas dos lantanídeos tanto a elevada temperatura como em solução. A elevada temperatura destacam-se as reações para a formação de boratos (ex. LnB_6), carbonetos (LnC), nitretos (LnN) e sulfetos (Ln_2S_3), mas existem também reações que ocorrem a temperaturas mais moderadas como é o caso da formação dos hidretos, de halogenetos e óxidos de lantanídeos. As reações em solução ocorrem maioritariamente com ácidos. De salientar que tanto as reações a temperatura elevada como as reações em solução são em termos de reatividade muito semelhantes às que ocorrem com magnésio.

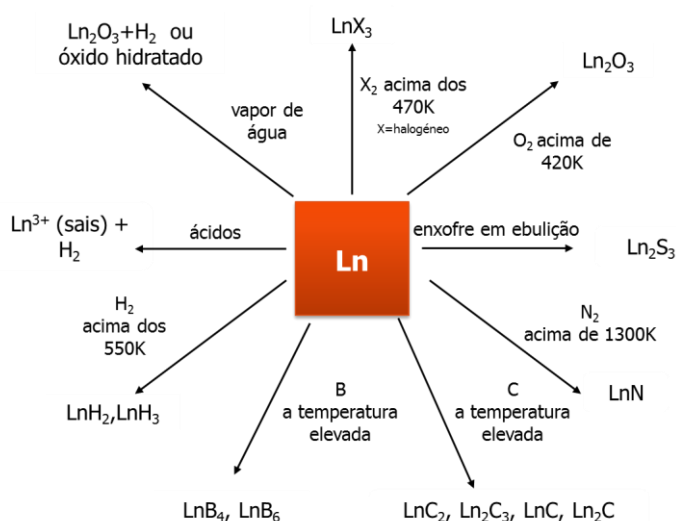


Figura 1.2. Reações dos lantanídeos (adaptada de ⁶).

Com o avanço da descoberta das propriedades dos lantanídeos e com o desenvolvimento da tecnologia, as suas aplicações aumentaram e são cada vez mais diversificadas. Os lantanídeos são usados na produção de lasers, materiais luminescentes e lâmpadas fluorescentes, e em tubos de raios catódicos de televisões de que são exemplo os óxidos de európio usados como corante vermelho brilhante na configuração tricromática ⁷. Os lantanídeos têm também várias aplicações médicas: como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e das suas funções ou como agentes anti-tumorais que funcionam como marcadores em imunologia e, como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias por imagem de ressonância magnética nuclear (RMN), são exemplos alguns compostos de európio e gadolínio ⁸⁻¹².

Até ao início do século XX, os lantanídeos eram quase exclusivamente usados como matéria-prima para a produção de "mischmetal" (mistura de metais principalmente, cério (50%) associado a lantânio, neodímio, praseodímio e outros) ^{5,13}. O "mischmetal" foi e continua a ser muito usado em pedras de isqueiro mas, atualmente, duas das suas principais utilizações é na produção de baterias recarregáveis do tipo níquel-hidreto metálico e em síntese orgânica (reações tipo Barbier, Grignard e Reformatsky) ¹⁴. Os lantanídeos continuam ainda a ser muito utilizados na indústria do vidro como colorantes, sendo que a mistura Ce/Ti utilizada para dar a coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rosada, Nd a coloração azul-violeta e Pr para a cor verde ^{15,16}.

As principais aplicações dos lantanídeos como catalisadores são (i) no tratamento das emissões dos automóveis (CeO_2 e La_2O_3) e (ii) no refinamento do petróleo (15000 TON/ano como catalisadores) ¹⁷⁻²⁰. Para além desses processos são também utilizados como catalisadores heterogêneos em muitas outras reações, como por exemplo, em reações de isomerização, hidrogenação, alquilação, ciclização, aromatização e metalação ²¹. Este tópico será posteriormente desenvolvido na secção 1.4.

1.1.2. ACTINÍDEOS

Os actinídeos podem ser divididos em elementos naturais (do actínio ao urânio) e em elementos transurânicos/artificiais (do neptúnio ao lawrêncio). Todos os actinídeos são radioativos, ou seja, emitem energia sob a forma de partículas (alfa e beta) ou radiação eletromagnética (radiação gama), de forma espontânea e desintegram-se dando origem a outros elementos mais estáveis com peso e número atómico menores, sendo denominados de radionuclídeos ou radioisótopos. O fenómeno de desintegração radioativa faz com que a maioria dos actinídeos não exista na natureza. Apenas o tório e o urânio existem na crosta terrestre (na litosfera) na forma de minerais pois são produtos da desintegração de

elementos transurânicos, tendo também tempos de semi-vida relativamente longos, sendo este o tempo necessário para a carga radioativa do elemento se reduza à metade, e seu valor varia de milhares de anos a poucos segundos ^{1,22}. A concentração mássica de Th é de $1,6 \times 10^{-3} \%$ e a do U de $4,0 \times 10^{-4} \%$ ^{23,24}.

Existem várias dezenas de minerais de tório e urânio, existindo mesmo minerais que contêm ambos os metais. Como exemplos temos a torianite (ThO_2), a torite (ThSiO_4), a monazite ((Th, Ce) PO_4), a uraninite (UO_2), a coffinite ($\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_4$), a carnotite ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a autunite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e a torutite (Th, U, Ca) $\text{Ti}_2(\text{O},\text{OH})_6$ ²⁵.

Os elementos transurânicos são obtidos artificialmente por bombardeamento do urânio com um feixe de nêutrons, num reator nuclear ou acelerador de partículas, com consequente decaimento (libertação) de uma partícula β (ex. $^{238}\text{U} + n \rightarrow ^{239}\text{U} \rightarrow ^0\beta + ^{239}\text{Np} \rightarrow ^0\beta + ^{239}\text{Pu}$). Algumas das suas propriedades gerais estão apresentadas na Tabela 1.3, sendo An o símbolo geral para representar os actínidos.

Tabela 1.3. Configurações eletrônicas e raios dos actínidos ³.

Z	Símbolo	Configurações eletrônicas			Raio (pm)		E ⁰ (V)	
		An	An ³⁺	An ⁴⁺	An	An ³⁺	(An ³⁺ /An)	(An ⁴⁺ /An)
89	Ac	[Rn]6d ¹ 7s ²	5d ⁰		203	111	-2,13	-
90	Th	[Rn]6d ² 7s ²	5f ¹	5f ⁰	180		-	-1,83
91	Pa	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	5f ²	5f ¹	162	104	-	-1,47
92	U	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	5f ³	5f ²	153	103	-1,80	-1,38
93	Np	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	5f ⁴	5f ³	101	101	-1,79	-1,30
94	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²	5f ⁵	5f ⁴	100	100	-2,03	-1,25
95	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²	5f ⁶	5f ⁵	99	98	-2,07	-0,90
96	Cm	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	5f ⁷	5f ⁷	99	97	-2,06	-0,75
97	Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²	5f ⁸ 5f ⁷			96	-1,96	-0,55
98	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²	5f ⁹	5f ⁸	98	95	-1,91	-0,59
99	Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²	5f ¹⁰	5f ⁹	-	-	-1,98	-0,36
100	Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²	5f ¹¹	5f ¹⁰	-	-	-2,07	-0,29
101	Md	[Rn]5f ¹³ 7s ²	5f ¹²	5f ¹¹	-	-	-1,74	-
102	No	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²	5f ¹³	5f ¹²	-	-	-1,26	-
103	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6s ¹ 7s ²	5f ¹⁴	5f ¹³	-	-	-2,10	-

Comparativamente com os lantanídeos, os actínidos têm uma grande multiplicidade de estados de oxidação, sendo em geral, o estado mais estável o estado de oxidação +3, apesar dos elementos da primeira metade da série apresentarem frequentemente estados de oxidação mais elevados como sendo os mais estáveis [ex. Th (+4); Pa (+5); U (+6); Np (+5) e Pu (+4)]. Tal como foi referido para os lantanídeos, a contração do raio iónico também ocorre para os iões actínidos, An³⁺, An⁴⁺ e An⁵⁺. As reações apresentadas na Figura 1.3 para os actínidos, tório e urânio, são similares às já apresentadas para os lantanídeos (Figura 1.2).

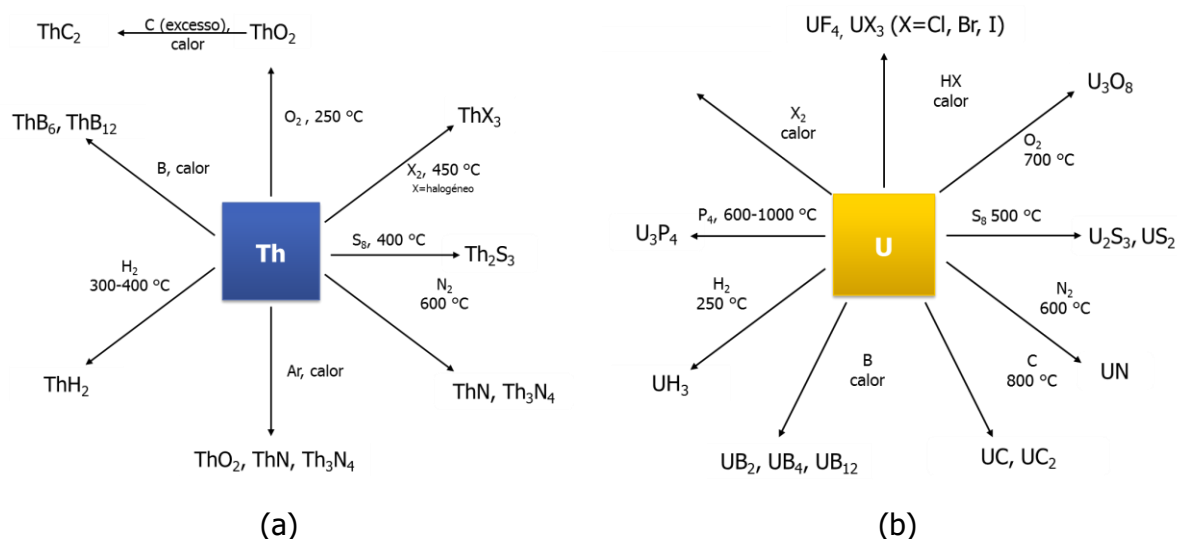


Figura 1.3. Algumas reações típicas dos actínídeos (a) tório; (b) urânio ³.

Hoje em dia, além da aplicação nuclear, são já reconhecidas muitas outras aplicações para os radionuclídeos; por exemplo, na terapia do cancro ou em química analítica. Para além dessas, alguns dos actínídeos têm aplicações no dia-a-dia, como o amerício utilizado nas câmaras de ionização da maioria dos detetores de fumo modernos (atualmente a cair em desuso) ou o tório utilizado como material emissor de luz em camisas de candeeiros a gás e como aditivo para ligas de magnésio e zinco, tornando-as mais leves e fortes, com larga aplicação na indústria da aviação e na produção de mísseis ²³. No caso do plutónio (~ 160 mg) este é utilizado como fonte de energia em estimuladores cardíacos ("pacemakers") com a vantagem de durar cerca de 5 vezes mais do que as baterias convencionais e em termopilhas e sistemas de destilação de água de alguns satélites e estações espaciais. O desenvolvimento de materiais dopados com actínídeos auto-luminescentes com matrizes cristalinas duráveis é uma das novas áreas de utilização dos actínídeos tal como a sua adição em vidros e cristais de modo a conferir-lhe luminescência ²⁶. As propriedades catalíticas dos actínídeos têm também vindo a ser estudadas, em particular para a ativação de pequenas moléculas ²⁷, de que é exemplo o seu uso na valorização do metano ²⁸ porém este tópico será posteriormente desenvolvido na secção 1.4.

1.2. NANOPARTÍCULAS E NANOESTRUTURAS

1.2.1. DEFINIÇÃO E PRINCIPAIS PROPRIEDADES

As nanopartículas tal como outros materiais nanométricos, como as nanofibras ("nanofibers"), as nanovaretas ("nanorods"), os nanotubos ("nanotubes") e os nanopratos ("nanoplates") têm dimensões de aproximadamente 1 a 100 nm (nanómetros) ²⁹⁻³⁴. Na Figura 1.4 são exemplificados algumas das diversas estruturas que os materiais nanométricos podem apresentar.

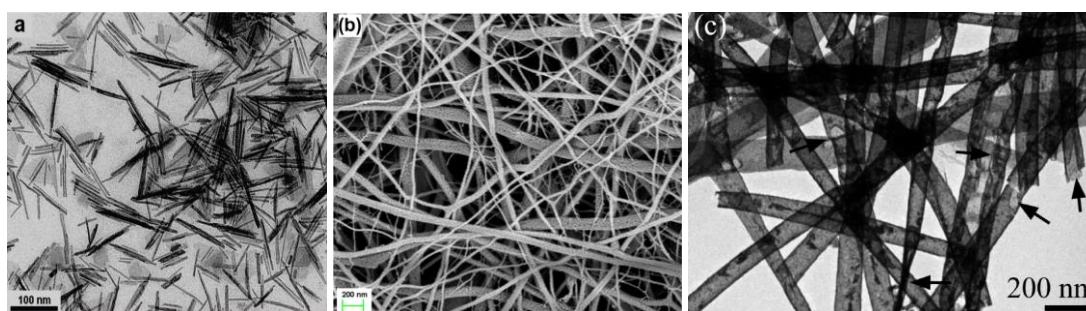


Figura 1.4. Imagens de microscopia eletrónica de diferentes formas dos materiais nanométricos (a) imagem de TEM de nanovaretas de Sm_2O_3 ³⁵ (b) imagem de SEM de nanofibras PVP/LaNi₅ oxidadas ³⁴, (c) imagem de TEM de nanotubos de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ³⁶.

Pelo facto das nanopartículas poderem exibir propriedades físicas, químicas e biológicas completamente novas e/ou melhoradas, como por exemplo, tamanho, distribuição, morfologia ou fase, quando comparadas com os mesmos materiais com partículas de maiores dimensões, leva a que estas se tornem extremamente atrativas do ponto de vista científico e tecnológico ³⁷.

A relevância que as suas propriedades podem ter, conduzindo a uma vasta gama de aplicações, faz com que a investigação na área da nanotecnologia tenha crescido substancialmente nos últimos anos ³⁸⁻⁴¹. São já conhecidas algumas aplicações para este tipo de materiais em diversas áreas do conhecimento, destacando-se em particular as aplicações em materiais eletrónicos, magnéticos e optoeletrónicos, biomédicos, farmacêuticos, cosméticos, em energia e catálise ⁴²⁻⁴⁶.

As nanopartículas podem conter na sua constituição um ou mais metais (monometálicas, bimetálicas, trimetálicas, etc.). Em relação, às nanopartículas monometálicas estas têm sido amplamente estudadas devido, em particular, à simplicidade e facilidade da sua síntese. Entre as mais sintetizadas estão as nanopartículas contendo metais nobres (como, Au, Ag, Pt e Pd) ⁴⁷⁻⁵⁰ ou metais de transição (como Ni, Cu, Fe, Co) ⁵¹⁻⁵⁵.

A preparação de nanopartículas bimetálicas é muito mais complicada e difícil de se conseguir, esperando-se que o resultado seja não só uma combinação das propriedades

associadas a dois metais distintos, mas também novas propriedades e capacidades associadas a uma sinergia entre ambos ⁵⁶. Mais relevante é o facto das nanopartículas bimetalicas apresentarem uma estrutura de superfície dependente da composição e eventual segregação atómica o que pode conduzir a potenciais aplicações em campos tão díspares como a electrónica ^{57,58}, a engenharia ^{58,59} e a catálise ^{58,60-62}. Como é possível verificar através da Figura 1.5, as nanopartículas bimetalicas podem apresentar diferentes estruturas: "core/shell" [Figura 1.5 (a)], heteroestrutura (cluster-in-cluster) [Figura 1.5 (b) e (c)], compostos intermetálicos [Figura 1.5 (d)] ou liga metálica [Figura 1.5 (e)], entre outras [Figura 1.5 (f)], o que as torna mais interessantes que as nanopartículas monometálicas.

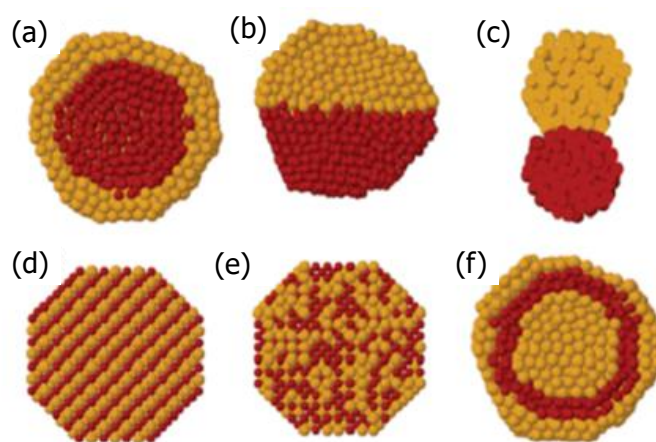


Figura 1.5. Representação esquemática de diferentes estruturas de nanopartículas bimetalicas (a) estruturas "core-shell"; (b) e (c) heteroestrutura; (d) Estrutura intermetálica; (e) liga metálica; e (f) estruturas "multishell" (adaptada de ⁵⁸).

Tendo em conta o âmbito deste trabalho, o tópico as nanopartículas binárias de compostos intermetálicos será abordado com mais detalhe na secção 1.3.

1.2.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

A síntese de micro e nano materiais tem sido estudada há várias décadas, mas apenas recentemente se começou a controlar de forma rigorosa os seus principais parâmetros, que incluem o tamanho, a forma, a composição e a estrutura. Diversas abordagens e metodologias, quer físicas, quer químicas, têm sido desenvolvidas para a síntese de nano materiais. Estas podem ser geralmente divididas em duas categorias: as metodologias "*top-down*", em que os nanomateriais são feitos a partir da fragmentação de peças macroscópicas", e as metodologias "*bottom up*", em que os materiais são sintetizados a partir de espécies moleculares que após nucleação formam as nanopartículas. Na Figura 1.6 é apresentado um quadro resumo destas metodologias.

As metodologias "*top down*" consistem, em geral, na redução mecânica do material macroscópico em partículas nanométricas, utilizando para tal abordagens muito distintas tais como moinhos de bolas ("*ball milling*")⁶³⁻⁶⁷ ou ablação por laser ("*laser ablation*")^{68,69}. Embora estas técnicas sejam úteis, são bastante limitadoras quanto ao controlo da morfologia dos materiais⁷⁰. Por outro lado, as metodologias "*bottom up*" têm sido também extensivamente estudadas e permitem um fácil controlo do tamanho e da morfologia dos materiais resultantes. Exemplos das metodologias "*bottom up*", as mais usadas para a síntese de nanopartículas monometálicas são a redução de sais de metais em solução, a co precipitação de sais metálicos, os métodos de sol-gel, e as sínteses hidrotérmicas ou solvotérmicas^{40,41,56,58,71,72}. No entanto, a sua extrapolação a sólidos mais complexos representa um grande desafio, implicando a nucleação homogénea de dois, três ou mais elementos de composição e características diferentes implicando, por exemplo, o uso de sais e complexos metálicos solúveis com diferentes potenciais de redução, diferentes temperaturas de decomposição, ligandos com diferentes afinidades de ligação, diferente reatividade e eletronegatividades. Estas reações são tipicamente executadas na presença de estabilizadores orgânicos que em condições apropriadas permitem um rigoroso controlo do tamanho e da dispersão e que podem influenciar as direções de crescimento, permitindo um controlo da forma das nanopartículas^{73,74}. No caso de nanomateriais intermetálicos, as técnicas disponíveis são muito poucas e muitas delas não reproduzíveis^{61,75}.

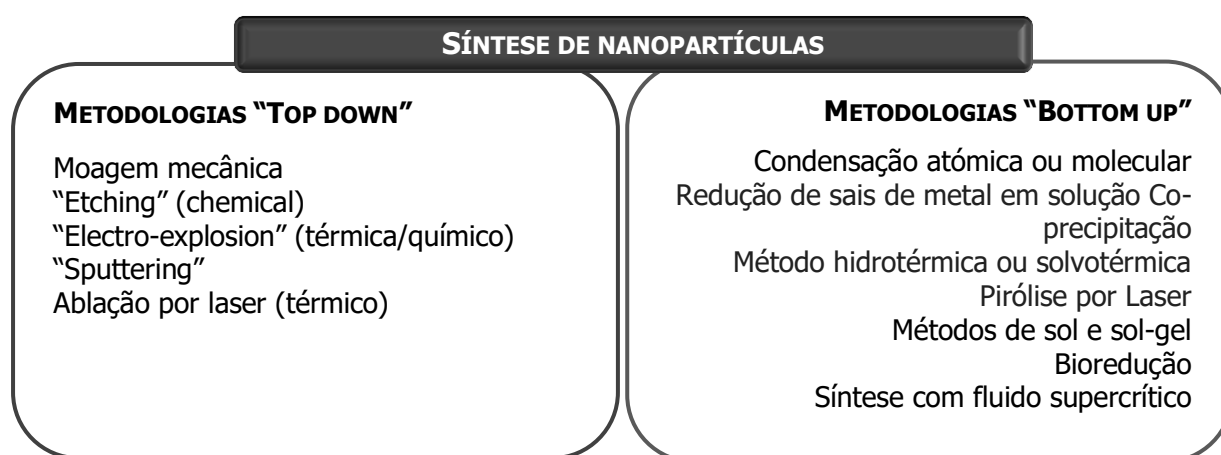


Figura 1.6. Metodologias usuais para a síntese de nanopartículas.

1.3. COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Os compostos intermetálicos (CI) são constituídos por dois ou mais metais/não metais e têm uma estrutura cristalográfica e fórmula química bem definidas, ao contrário do que acontece com as ligas metálicas ^{76,77}. No caso dos intermetálicos binários (R_xM_y) estes podem apresentar mais que uma estrutura cristalina. Tipicamente para compostos RM_2 a estrutura é cúbica, enquanto para RM_3 e RM_5 a estrutura é romboédrica ou hexagonal, respectivamente. No caso de RM_2 existem algumas exceções importantes: para $M=Cu$ a estrutura é ortorrômbica e para $LaCu_2$ é hexagonal tal como para $M=Mn$). Estes tipos de estruturas cristalinas encontram-se representados na Figura 1.7.

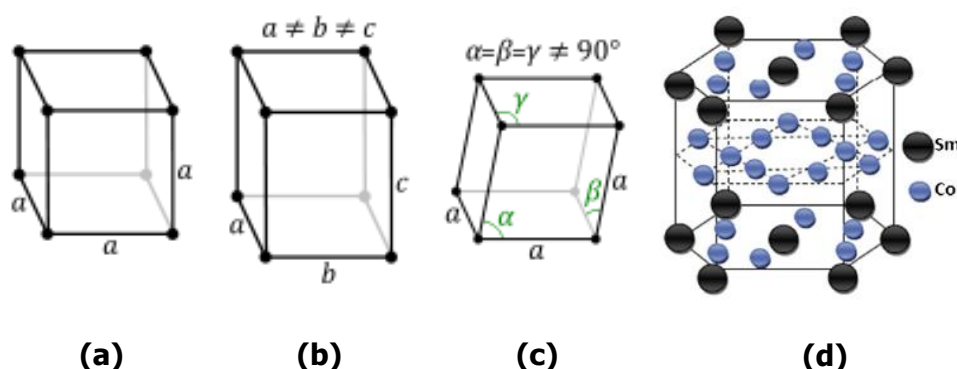


Figura 1.7. Estruturas cristalinas mais comuns em compostos intermetálicos binários: (a) cúbica do $ThNi_2$; (b) ortorrômbica do $CeCu_2$; (c) romboédrica do $DyFe_3$; (d) hexagonal do $SmCo_5$ ⁷⁸.

Os compostos intermetálicos são uma classe de materiais com propriedades variadas e inúmeras aplicações ⁷⁹⁻⁸³. Ao longo das últimas décadas, as suas propriedades têm sido amplamente estudadas tornando-os uma mais-valia para a ciência moderna e tecnologias associadas. As propriedades dos compostos intermetálicos vão desde as mecânicas e físico-químicas, por exemplo a rigidez estrutural ⁸⁴ e resistência à corrosão ^{85,86}, às propriedades eletrónicas e magnéticas, como por exemplo as ferromagnéticas ⁸⁷⁻⁹³, termoelétricas ^{94,95} e supercondutoras ^{96,97}. Podem e devem ainda ser destacadas, a sua capacidade de absorver grandes quantidades de hidrogénio ⁹⁸ e sua atividade catalítica em muitas reações de reconhecida importância ^{99,100}, por exemplo para reações de hidrogenação. Estes aspetos terão maior destaque na secção 1.3.2.

Por outro lado, tendo em vista possíveis aplicações catalíticas, cedo ficou patente que a “limitação” dos CI reside na sua baixa área específica superficial, a qual é inerente às técnicas de alta temperatura utilizadas na sua preparação e limitante da sua atividade mássica (atividade catalítica por unidade área superficial em m^2).

1.3.1. SÍNTESE DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

1.3.1.1. MÉTODOS CONVENCIONAIS

A técnica mais comum de síntese dos compostos intermetálicos (CI) é a fusão a alta temperatura ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), por exemplo em fornos de arco ou indução, sem ou com recozimento dependente da fusão ser ou não ser congruente, respectivamente ^{76,77}. A difusão sólido-sólido é muitas vezes o passo limitante para a formação das fases intermetálicas e um longo tempo de recozimento possibilita a formação de estruturas intermetálicas ordenadas em todo o material. Outras abordagens para a obtenção de compostos intermetálicos incluem a electroredução química ¹⁰¹⁻¹⁰³, a síntese por combustão/auto-ignição (do inglês "*self-ignition combustion synthesis*") ¹⁰⁴ ou o processo de redução-difusão ^{105,106}.

Em todo o caso, parâmetros importantes como a morfologia ou o tamanho das partículas de compostos intermetálicos não podem ser controlados através dos métodos acima referidos. Por isso, muitos têm sido os estudos realizados com o objetivo de melhorar o controlo da síntese, dada a relevância dos referidos parâmetros para potenciar as aplicações deste tipo de compostos ^{40,61}.

1.3.1.2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS BIMETÁLICOS

No que diz respeito à obtenção de compostos intermetálicos nanoestruturados as metodologias "*top down*" são as mais usadas. Entre elas destacam-se as técnicas de síntese por meios mecânicos ("*mechanical alloying*") ¹⁰⁷, as reações com plasma de hidrogénio ("*hydrogen plasma-metal reaction*") ^{108,109}, a condensação a partir da fase gasosa ("*gas phase condensation*") ¹¹⁰ e a deposição por vapor ("*vapor deposition*") ¹¹¹. Por outro lado, algumas metodologias "*bottom up*" como os métodos de bio-redução ¹¹²⁻¹¹⁶, redução de sais metálicos em solução ¹¹⁷⁻¹¹⁹, em particular o método do poliol ^{57,75,78,92,120,121}, redução com um sal alcalino ^{122,123} ou a técnica de eletrofição ³⁴ têm sido aplicadas numa tentativa de obtenção de nanopartículas de compostos intermetálicos em solução. Estas foram as metodologias mais usadas neste trabalho e, de seguida, serão abordadas de forma mais detalhada.

1.3.1.2.1. MÉTODO DE BIOREDUÇÃO

A síntese de nanopartículas metálicas com recurso a substâncias de natureza biológica tem vindo a suscitar grande interesse. Este tipo de síntese beneficia do uso de processos limpos, não tóxicos e, no domínio da química verde, aceitáveis ambientalmente. Estes procedimentos envolvem maioritariamente organismos que vão desde bactérias a fungos e até mesmo plantas ^{124,125}. A utilização de extratos de plantas é bastante rentável e, portanto, pode ser uma alternativa económica para a produção em grande escala de nanopartículas metálicas. Os extratos de plantas podem funcionar tanto como agentes de redução, quer como agentes de proteção em síntese de nanopartículas ¹²⁶⁻¹²⁹. Alguns exemplos incluem a biomassa retirada da alfalfa ou até mesmo dos ácidos gálico e tânico (taninos), considerados a parte ativa da alfalfa ¹³⁰.

No que diz respeito ao ácido tânico, este apresenta propriedades antioxidantes, antimutagénicas, anticarcinogénicas ^{131,132} e quelantes (para vários cátions inorgânicos) ¹³³ bem conhecidas. No entanto, o mecanismo antioxidante do ácido tânico ainda não está completamente estabelecido ¹³². Na Figura 1.8 estão representadas as estruturas do ácido tânico (a), que é constituído por um núcleo central de glicose que está ligada por ligações éster às cadeias poligálicas, e do ácido gálico (b).

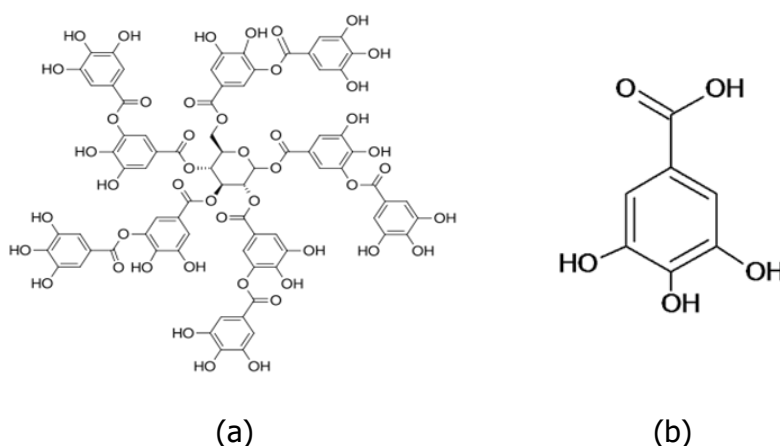


Figura 1.8. Estruturas do ácido tânico (a) e do ácido gálico (b).

O ácido tânico é conhecido por ser um agente redutor fraco, promovendo a formação de nanopartículas à temperatura ambiente em soluções ao seu pH ácido natural ¹³⁴. O ácido tânico tem um valor de pK_a entre sete e oito, dependendo do seu grau de dissociação ¹³⁵ e sabe-se que é parcialmente hidrolisado, sob condições de acidez/basicidade suaves, em unidades de glicose e ácido gálico ¹³⁶. No caso do ácido gálico é conhecido que em pH alcalino reduz rapidamente o nitrato de prata, com a formação de nanopartículas de prata à temperatura ambiente ¹³⁷. No entanto, estas nanopartículas apresentam-se sob a forma de agregados em solução uma vez que o ácido gálico é um fraco agente de estabilização. Já a

glicose é um agente redutor fraco à temperatura ambiente, mas é um bom agente de estabilização em pH alcalino ¹³⁸. O que faz com que o ácido tânico possa ser simultaneamente um agente redutor e de estabilização de nanopartículas em condições alcalinas e à temperatura ambiente. É notório que fatores como o pH, temperatura e razão molar entre o sal do metal e o agente redutor são fatores importantes que podem influenciar a síntese das nanopartículas (Figura 1.9) ¹³⁹.

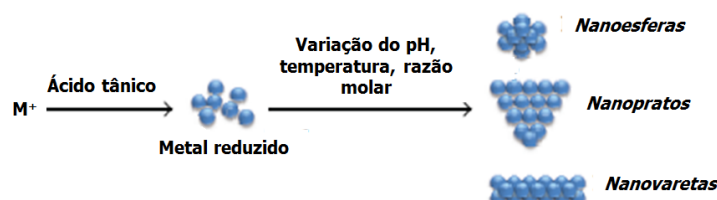


Figura 1.9. Representação esquemática das várias morfologias possíveis para nanopartículas metálicas obtidas pela redução mediada pelo ácido tânico, dependendo do pH, temperatura e razão molar (adaptada de ¹³⁹).

A eficácia antioxidante dos diversos polifenóis é essencialmente um resultado da facilidade com que o grupo hidroxilo é doado a um radical livre e a capacidade da estrutura aromática para suportar um eletrão desemparelhado ¹⁴⁰. Assim, os hidroxilos dos grupos fenólicos presentes no ácido tânico podem ser responsáveis pela redução dos sais metálicos. Os grupos -COOH do ácido tânico perdem um átomo de hidrogénio para se tornar ião carboxilato (COO^-) durante o processo de redução. Este ião conjuntamente com a restante parte do polímero pode agir como surfactante ligando-se à superfície das nanopartículas monometálicas, estabilizando-as através de estabilização eletrónica e estérica ^{139,141}.

Na literatura existem alguns trabalhos em que o ácido tânico e o ácido gálico são usados como agentes de redução na síntese de nanopartículas metálicas de metais nobres, como o ouro, prata e paládio ^{137,141-149}, mas também de níquel ou zinco ^{150,151}. São também referenciados alguns trabalhos para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro e de zinco ^{130,152}. No entanto, até à data, a aplicação desta metodologia com ácido gálico ou ácido tânico para a síntese de nanopartículas metálicas ou óxidas de elementos do bloco *f* é pouco explorada ¹¹². Alguns estudos feitos por J. A. Ascencio e pelos seus colaboradores sugerem a formação de nanopartículas metálicas de lantanídeos e outros metais a partir do método de bio-redução, utilizando a biomassa de alfalfa (*medicago sativa*), nomeadamente: nanopartículas contendo európio-ouro ¹¹³, itérbio ¹¹⁵, samário e gadolínio ^{114,116}, zinco ¹⁵¹, ouro ¹⁵³ e titânio-níquel ¹⁵⁴. Este trabalho teve como referência o método desenvolvido por J.L. Gardea-Torresdey ¹⁵⁵ para a síntese de nanopartículas de ouro. No entanto as conclusões apresentadas suscitam muitas dúvidas.

1.3.1.2.2. MÉTODO DO POLIOL

A preparação de nanopartículas monodispersas através do método de poliol foi originalmente desenvolvida na década de 80 por Fiévet e seus colaboradores ¹⁵⁶. Este revelou-se um procedimento simples e versátil. Exemplos típicos incluem a preparação de nanopartículas de Ag, Au, Cu, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Ru, CoNi, e FeNi ¹⁵⁶⁻¹⁶³. Este método envolve essencialmente a redução de um precursor com um poliol. Tipicamente, os precursores utilizados são sais inorgânicos, tais como nitratos ou cloretos entre outros sais, ou complexos organometálicos, tais como alcoolatos. Os polióis terem propriedades como a capacidade de dissolverem muitos dos sais precursores utilizados e como a capacidade redutora dependente da temperatura que os torna ideais para a síntese de partículas coloidais (geralmente quasi-esféricas) numa ampla gama de tamanhos, com possibilidade também de controlar os processos de nucleação e crescimento através de uma regulação cuidadosa da temperatura de reação, potenciando a popularidade e versatilidade desta metodologia, até mesmo para os metais mais estáveis a processos de redução ^{164,165 166}. É importante referir que o pH da solução tem também uma influência não desprezável para o processo de crescimento das partículas ⁴⁰.

Esta metodologia recorre também a estabilizadores orgânicos que, em condições apropriadas, contribuem para um rigoroso controlo do tamanho, dispersão e, principalmente, influenciam as direções de crescimento e a forma das nanopartículas (ver Figura 1.10) ^{73,74}. Entre eles destaca-se a polivinilpirrolidona (PVP), o mais comum dos estabilizadores usados para prevenir a aglomeração das partículas coloidais e para o controlo do tamanho e forma das mesmas. Existem descritos na literatura outros estabilizadores orgânicos como por exemplo, o ácido oleico e a oleilamina ⁷⁵, o ácido oleico e a tributílfosfona ¹⁶⁷ ou o óxido de trioctílfosfina e o ácido oleico ¹⁶⁸.

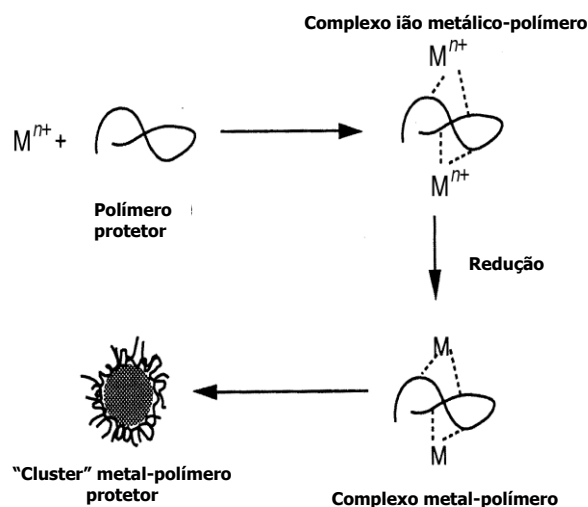


Figura 1.10. Ilustração esquemática do processo de redução de sais metálicos na presença de um polímero estabilizador (adaptada de ⁵⁶).

O método do poliol tem sido largamente aplicado para a obtenção de nanopartículas monometálicas^{51,74,160}, ligas metálicas binárias/ternárias¹⁵⁸ e também de compostos intermetálicos^{57,169,170}. Schaak e seus colaboradores têm estado particularmente ativos na síntese em solução de compostos intermetálicos binários e ternários contendo metais de transição *d* através deste método^{61,169-172}. Por outro lado, Kumar e colaboradores¹⁷⁰ sintetizaram o composto Mg₂Ni usando para tal o método do poliol e este resultado é particularmente importante porque envolvendo a redução do catião Mg²⁺ a Mg metálico implica uma dificuldade equivalente à redução dos lantanídeos ($\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg (s)}$ $E^0 = -2,372 \text{ V}$; $\text{Ln}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ln (s)}$ $E^0 = -1,99 \text{ a } -2,37 \text{ V}$).

No entanto, na literatura a aplicação deste método para a obtenção de nanopartículas de compostos intermetálicos com elementos do bloco *f* foi apenas extrapolada para o composto intermetálico SmCo₅ através de várias abordagens^{57,75,78,92,117,120,121,173}. Assim sendo, a síntese de nanopartículas de lantanídeos em solução continua a ser um desafio, não só devido ao seu elevado potencial de redução, mas também devido à natureza extremamente reativa das nanopartículas de compostos intermetálicos contendo elementos do bloco *f*.

1.3.1.2.3. MÉTODO SOLVOTÉRMICO

A abordagem solvotérmica é um método muito comum em síntese de nanopartículas inorgânicas. Em tudo semelhante à síntese hidrotérmica mas em que a única diferença reside na solução precursora, geralmente não aquosa^{41,174}. Ambos os métodos são realizados num autoclave de aço inoxidável revestido a teflon, como o representado na Figura 1.11.

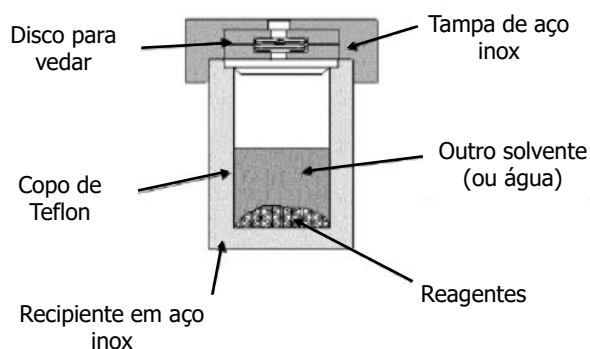


Figura 1.11. Autoclave normalmente utilizado no método hidro ou solvotérmico (adaptada de¹⁷⁴).

Algumas das propriedades dos reagentes, como a solubilidade e a reatividade aumentam em condições de pressão e temperatura elevadas. Esse aumento de reatividade dos sais e/ou complexos de metais constitui uma vantagem apreciável para a preparação de

nanomateriais inorgânicos a baixa temperatura inferior as utilizadas nas reações no estado sólido. Os parâmetros da reação, tais como tempo, temperatura, pressão, concentração de reagentes, pH, tipo de solvente, tipo de agente tensioativo e tipo de precursor podem ser ajustados para atingir taxas de nucleação, tamanho e distribuição de partícula satisfatórios. Vários tipos de nanomateriais foram preparados por este método incluindo, por exemplo, nanopartículas metálicas de óxidos mono e bimetálicos, materiais calcogêneos (exemplo, MSe_2 ($M=Ni, Co, Fe$) e alguns compostos intermetálicos (exemplo, Co_3Sn_2)^{41,175,176}.

O processo solvotérmico tem demonstrado ser uma técnica poderosa para a preparação de novos materiais nanométricos pois proporciona uma abordagem alternativa em condições suaves e uma síntese econômica.

1.3.1.2.4. TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação (do inglês *electrospinning*) é uma técnica originalmente desenvolvida para a produção de fibras ultrafinas ou estruturas fibrosas com diâmetros da ordem dos micrómetros ou nanómetros^{177,178}. Esta via tem sido aplicada a uma vasta gama de materiais, permitindo a produção de baixo custo de fibras à escala nanométrica com propriedades ajustáveis, por exemplo tamanho de poro. Estas fibras têm uma área superficial muito elevada, elevada porosidade, elevada permeabilidade, baixo peso e capacidade de retenção de cargas eletrostáticas, entre outras propriedades¹⁷⁹.

Em 1934, surge a primeira patente sobre a técnica de eletrofiação (Patente dos EUA número 2116942). Várias outras patentes e trabalhos surgiram nos anos seguintes para o melhoramento desta técnica¹⁸⁰⁻¹⁸³. De modo genérico, a configuração da montagem usada na eletrofiação engloba três componentes principais (Figura 1.12): a fonte de alimentação de alta tensão, a seringa/agulha metálica contendo a solução a fiar e o coletor eletricamente condutor. A solução é normalmente composta por sal (ais) do (s) metal (ais) de interesse e um suporte polimérico presente em elevada concentração. De modo a controlar a qualidade das fibras produzidas, controla-se a velocidade de fiação da solução de modo a que ela se mantenha constante e regular. Para algumas experiências, especialmente para eletrofiação de nanofibras de materiais cerâmicos, é necessário controlar a humidade e/ou a atmosfera em que decorre o processo¹⁸⁴.

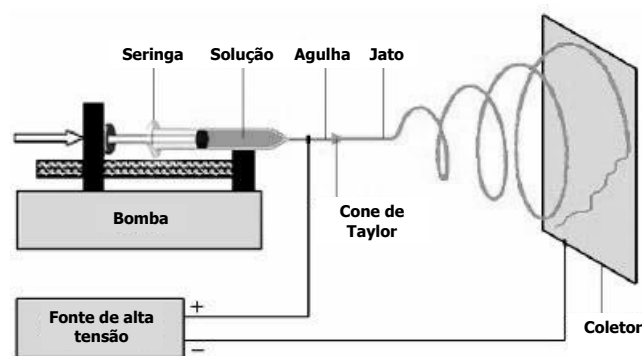


Figura 1.12. Esquema da montagem experimental para a técnica de eletrofiação.

Existem vários parâmetros que influenciam tanto a morfologia e o diâmetro das fibras resultantes, como o próprio processo de eletrofiação. A temperatura é um parâmetro transversal porque afeta cone, jato, e morfologias de fibra durante a eletrofiação. A plena compreensão destes parâmetros possibilita a preparação de fibras com estruturas e morfologias diferentes. Os outros parâmetros podem ser agrupados: (i) propriedades da solução: viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica e constante dielétrica; (ii) parâmetros inerentes ao processo; e (iii) condições ambientais (humidade, pressão); (ver anexo I, descrição geral dos parâmetros).

Alguns estudos mostram a aplicação desta técnica para preparação de vários óxidos mono ou bimetálicos contendo elementos do bloco f , como o Sm_2O_3 , LaNiO_3 , óxido Ce-La,¹⁸⁵⁻¹⁸⁷ e compostos intermetálicos com baixa cristalinidade³⁴.

1.3.1.2.5. MÉTODO SOL-GEL

O método de sol - gel é geralmente utilizado para a síntese de nanopartículas de óxidos metálicos, bem como para a preparação de óxidos nanoestruturados. Para a formação destes óxidos via sol-gel aquoso, os precursores metálicos têm que seguir uma sucessão de transformações: hidrólise → polimerização → nucleação → crescimento¹⁸⁸ (Figura 1.13).

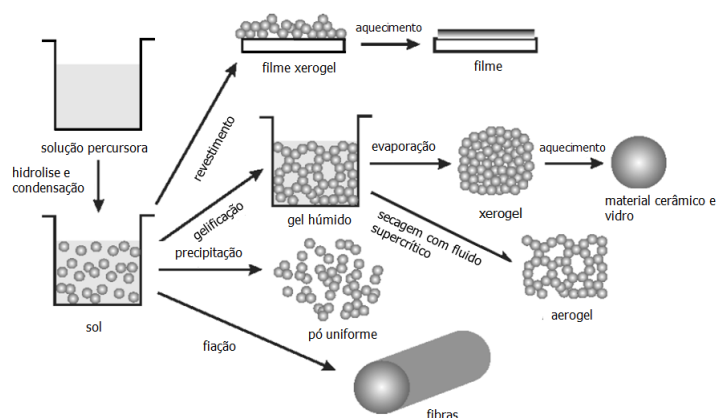


Figura 1.13. Vários passos do processo sol-gel de modo controlar a morfologia final do produto (adaptado de ¹⁸⁹).

Em 1967, Pechini desenvolveu um processo de sol-gel modificado para produção de nanopartículas e aplicável ao caso de metais em que devido a um equilíbrio de hidrólise desfavorável não era possível aplicar o método de sol-gel tradicional ¹⁹⁰. Na literatura, para a maioria das sínteses em que é aplicado o método Pechini, o ácido cítrico é utilizado como agente quelante e o etilenoglicol como poliol ¹⁹¹. O processo envolve uma reação de esterificação, ou seja, ocorre a reação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol para se formar um éster, sendo uma reação sequencial que leva à formação de um poliéster ^{188,189}.

Embora o método original de Pechini tenha sido desenvolvido especificamente para a preparação de filmes finos, foi depois adaptado para a síntese de produtos em pó. A vantagem do método de Pechini reside no facto de não ser necessário que os metais formem os complexos hidroxó- adequados e indispensáveis para a etapa seguinte do processo sol-gel tradicional. O princípio fundamental do método Pechini modificado é a redução da mobilidade de diferentes iões metálicos, o que pode ser conseguido através da formação de complexos de metal-quelato. A imobilização destes complexos numa rede rígida de polímero orgânico reduz as segregações dos metais durante o processo de decomposição do polímero a temperaturas elevadas. Como os agentes quelantes tendem a formar complexos estáveis com uma variedade de metais em intervalos de pH bastante largos, este método sol-gel modificado permite a síntese relativamente fácil de óxidos de considerável complexidade ^{40,192,193}.

Com a presença de um agente quelante (ver Figura 1.14), este método tem vantagens relativamente a outros métodos não só por se conseguir uma mistura homogénea dos componentes à escala atómica e pelo bom controlo estequiométrico da reação, mas também por se formarem partículas finas numa distribuição estreita de tamanhos a baixa temperatura e com períodos curtos de calcinação ¹⁹⁴.

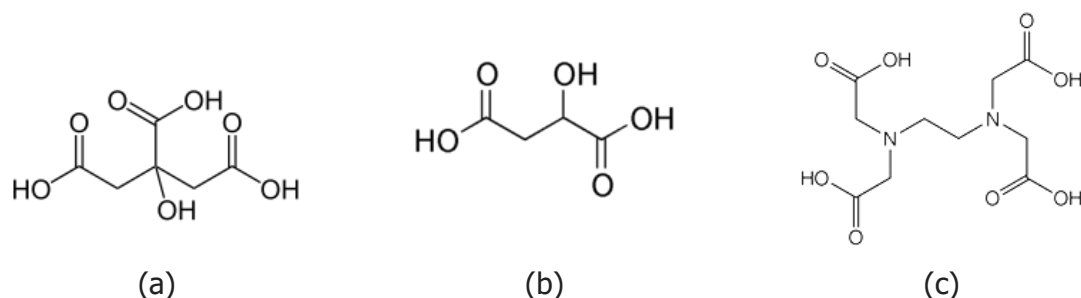


Figura 1.14. Estruturas químicas dos agentes quelantes mais utilizados no método de Pechini: (a) ácido cítrico; (b) ácido málico e (c) ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA).

Sendo este um método de baixo custo e amigável ao ambiente, é uma boa alternativa ao processo tradicional de sol-gel sendo possível encontrar descritas na literatura várias variações do método de Pechini que envolvem, na sua maioria, a aplicação de agentes quelantes alternativos, como o álcool polivinílico (PVA), o EDTA¹⁹⁵ ou o ácido oxálico¹⁹¹.

Este método foi extrapolado com sucesso para preparação de vários óxidos contendo elementos do bloco *f*, como por exemplo LaNiO_3 ^{196,197}, LnCoO_3 ¹⁹⁸⁻²⁰¹, CeO_2 dopado com outros metais²⁰², LnFeO_3 ²⁰³, NdAlO_3 ²⁰⁴, BaCeO_3 ²⁰⁵. No entanto, não se encontrou nenhuma referência relativa à utilização do método Pechini (sol-gel modificado) como via direta para a produção de nanopartículas de compostos intermetálicos. Apesar de tudo é previsível que após formação dos óxidos nanoestruturados (ou nanopartículas) seja possível aplicar processo de redução-difusão para a obtenção de fases intermetálicas²⁰⁶.

1.3.2. APLICAÇÕES DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS BINÁRIOS

1.3.2.1. ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO: BATERIAS Ni/MH E CÉLULAS DE COMBUSTÍVEL

A capacidade de armazenamento de hidrogênio de muitos compostos intermetálicos binários do tipo AB_5 , AB_2 , A_2B tem sido amplamente estudada. Neste tipo de compostos, o componente A é normalmente um lantanídeo e B um metal de transição, por exemplo Ni, Co, Mn, Al, etc. Como exemplos podemos citar LaFe_5 , LaCu_5 , LaPt_5 , CeNi_5 ou LnCo_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Dy, Ho, Er}$)⁹³.

Os compostos intermetálicos constituídos por lantanídeos e níquel do tipo AB_5 (ex. LaNi_5) têm sido também estudados como materiais de eletrodo negativo em baterias Ni/MH^{102,207-213} para uma utilização em células de combustível^{214,215} (Figura 1.15). Também outras ligas ou compostos intermetálicos, como por exemplo LnPt ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Dy, Ho}$)²¹⁶⁻²¹⁸, têm sido amplamente estudadas para a mesma finalidade.

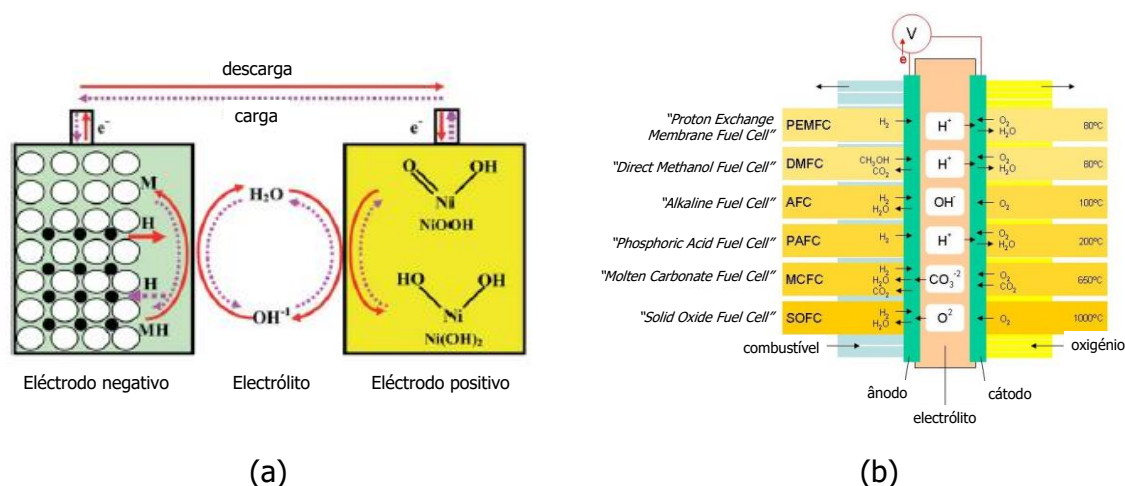


Figura 1.15. Ilustração esquemática de (a) Baterias de Ni/MH (adaptada de ²¹¹) (b) Célula de combustível (adaptada de ²¹⁹).

O $LaNi_5$ é tido até hoje como a referência quanto à capacidade de absorção/dessorção de hidrogênio podendo absorver até seis moles de átomos de hidrogênio para formar o hidreto de $LaNi_5H_6$ ²²⁰, correspondendo a uma capacidade eletroquímica teórica de 372 mAhg^{-1} . No entanto, desde o início se verificou que a durabilidade do intermetálico $LaNi_5$ após vários ciclos de absorção/dessorção de hidrogênio era fraca demais para uma aplicação prática em baterias ²²¹. Vários estudos têm vindo a melhorar o desempenho eletroquímico global dos compostos do tipo AB_5 , procurando viabilizar uma aplicação prática. Os principais constituintes destes compostos incluem $A=La, Ce, Pr$ e Nd e $B= Ni, Co, Mn, Al, Fe$ ou Sn ^{211,222}. A composição de uma liga do tipo AB_5 é tipicamente $MmNi_{3,55}Co_{0,75}Mn_{0,4}Al_{0,3}$ (Mm = mischmetal com a composição $La_{0,62}Ce_{0,27}Pr_{0,03}Nd_{0,08}$), que é hoje em dia a mais usada em baterias de Ni/MH ²¹¹.

É de referir ainda que a aplicação de óxidos de lantanídeos, entre os quais $(La, Sr)(Co, Fe)O_3$, $SmCoO_3$, $(La, Sr)_{1-y}MnO_3$, $(La, Sr)MnO_3$ em células de combustível do tipo óxido sólido (SOFC), principalmente como materiais para o cátodo, é também um tema de grande atualidade ²²³.

1.3.2.2. APLICAÇÕES CATALÍTICAS

As potenciais aplicações catalíticas dos compostos intermetálicos binários contendo elementos do bloco f (lantanídeos ou actinídeos) combinados com outros metais do bloco d , por exemplo do tipo AB_2 , AB_3 , AB_5 , A_2B_7 , e A_2B_{17} ($A=La, Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Th, U, Zr$; $B= Cu, Ni, Co, Ru, Fe, Mg$) ^{21,76,77,224} têm sido exploradas devido à atividade catalítica evidenciada em muitas reações de interesse industrial, como por exemplo reações de hidrogenação, síntese do amoníaco ou ativação de CO_2 visando a síntese de hidrocarbonetos ou álcoois, dos quais se destaca o metanol ^{21,76,77,225-227}. Outras reações em que o seu

comportamento catalítico foi testado incluem a reação de metalação com LaNi_5 , ThNi_5 ou CeB_2 ($\text{B}=\text{Al}$, Co , Ni)^{77,228-231}, a desalquilação de olefinas²³² e aromáticos^{233,234}, a isomerização de alcanos²³⁵, a desidrogenação de álcoois (LnCu_2 , ErFe_2 , DyFe_2 , Nd_2Co_7 e Sm_2Co_7)²³⁶⁻²³⁹ ou do ciclo hexano²⁴⁰.

1.3.2.2.1. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

Muitos compostos intermetálicos têm a capacidade de adsorver hidrogénio de uma forma dissociativa a pressão e temperatura moderadas. Esta peculiaridade levou muitos autores a estudar o seu comportamento catalítico, em reações de hidrogenação de diferentes hidrocarbonetos:

I) Hidrogenação de olefinas com compostos intermetálicos do tipo AB_5 ($\text{A}=\text{La}$, Ce , Pr , Sm , Th ; $\text{B}=\text{Ni}$ e Co)^{226,241,242} ou SmMg_3 ²⁴³⁻²⁴⁵.

II) Hidrogenação seletiva de dienos e alquinos, com compostos APd_3 ($\text{A}=\text{La}$, Ce , Pr , Nd , Sm)^{232,246,247}, destacando-se o estudo feito por Sim e seus colaboradores^{246,247} para a hidrogenação de but-1-eno, buta-1,3-dieno e but-1-ino. O metal mais ativo e seletivo para estas reações de hidrogenação de alcenos e alcanodienos o metal de transição mais ativo e seletivo é o paládio. No caso dos compostos APd_3 , as reações foram realizadas a 0 °C e todos os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento sob hidrogénio a 300 °C. Todos eles exibiram uma modificação das suas propriedades em função do tempo de reação, sob hidrogénio, no entanto, todos eles são estáveis após 15 horas de reações e qualquer que seja o hidrocarboneto, a ordem de atividade é a seguinte: $\text{CePd}_3 > \text{LaPd}_3 > \text{PrPd}_3 > \text{NdPd}_3 > \text{SmPd}_3$, em que apenas o cério destoa da diminuição da atividade ao longo da série dos lantanídeos.

III) Hidrogenação seletiva do 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) bastante estudada utilizando catalisadores de paládio revelou bons resultados com os compostos de LnNi ($\text{Ln}=\text{Pr}$, Gd , Tm) ou AnNi_2 ($\text{An}=\text{Th}$, U)^{248,249}. Esta reação trata-se de uma reação consecutiva que por adição 1,2 produz o 3-metil-1-buteno (3M1B) e o 2-metil-1-buteno (2M1B) enquanto o 2-metil-2-buteno é formado por uma adição 1,4 ou para conversões superiores a 20% por via de isomerização da ligação dupla no 2M1B ou no 3M1B²⁴⁹ (Figura 1.16).

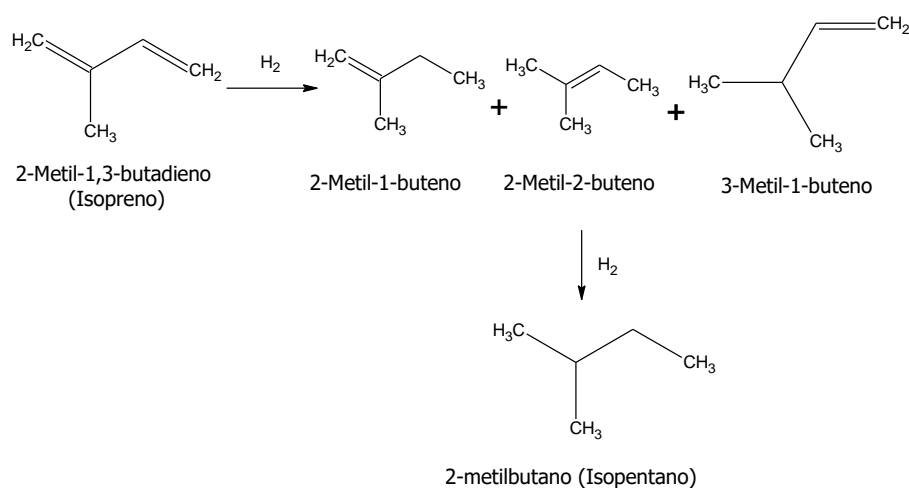


Figura 1.16. Esquema reacional da hidrogenação do 2-metil-1,3-butadieno.

Na indústria, os isopentenos 2MB2 e 2M1B são as espécies desejadas na fração C5 da gasolina, onde são utilizados como matéria-prima para o processo de produção do éter *terc* metil amílico (TAME, do inglês *terc amyl methly ether*), utilizado na indústria petrolífera como aditivo oxigenado da gasolina em substituição do tetraetilo de chumbo. O TAME reduz também as emissões de escape de alguns compostos orgânicos voláteis^{249,250}. Nesse sentido é importante aumentar a conversão em isopentenos, e reduzir a outra reação que leva à formação de isopentano. O que foi conseguido com os compostos intermetálicos de níquel, em que foram obtidas seletividade em isopentenos superior a 60%.

IV) Hidrogenação de nitrilos com compostos do tipo ACu_2 ($A = La, Ce, Pr, Nd$)²⁵¹, que demonstraram ser ativos e muito seletivos para a hidrogenação do propionitrilo a n-propilamina (Figura 1.17). A formação de aminas primárias a partir de nitrilos com catalisadores de cobre é normalmente seguido pela formação de quantidades importantes de aminas secundárias, o que não ocorreu neste caso. O que mostra que estes compostos intermetálicos são bons candidatos para a hidrogenação seletiva de nitrilos a aminas primárias, algo nunca observado com outros catalisadores de cobre.

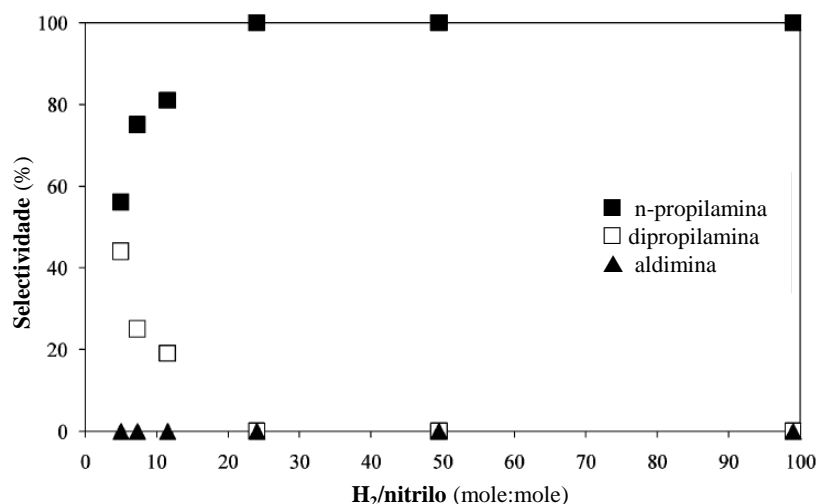


Figura 1.17. Efeito da razão molar H_2 /nitrilo na seletividade em aminas para o $LaCu_2$ a 250 °C. Condições reacionais: $P_{nitrilo} = 0,01-0,16$ bar, num fluxo gasoso de hidrogénio puro à pressão atmosférica e $WHSV = 2 \text{ h}^{-1}$ (adaptado de ²⁵¹).

1.3.2.2.2. SÍNTESE DO AMONÍACO

A síntese de amoníaco a partir da mistura N_2 / H_2 (1:3) tem como base o trabalho iniciado em 1904 por Haber ²⁵²⁻²⁵⁴. A reação é exotérmica e é favorecida pelas baixas temperaturas e pressões elevadas. Industrialmente a reação ocorre, tipicamente, a 773 K e uma pressão de 1000 bar. Takeshita, Wallace e Craig estudaram o comportamento de 36 compostos intermetálicos com lantanídeos e Fe, Co ou Ru, para a síntese de amoníaco a partir do gás de síntese ²⁵⁵ (Tabela 1.4).

Tabela 1.4. Atividade catalítica de alguns compostos intermetálicos para a síntese de amoníaco (723 K a 70 bar) ²⁵⁶.

Precursor catalítico	Atividade ($\text{cm}^3 \text{NH}_3 \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$)
CeCo_3	17,0
CeRu_2	14,0
Ce_2Co_7	9,0
PrCo_5	6,0
$\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$	4,3
CeFe_3	2,3
Catalisador comercial de FeO + Al_2O_3 (0,97%) + K_2O (0,65 %)	1,8
ThFe_3	0,9

A maioria destes compostos exibiu atividade catalítica superior à do melhor catalisador comercial, o catalisador comercial de ferro. Estudos de DRX mostraram que os compostos intermetálicos são decompostos no hidreto do lantanídeo e no metal de transição finamente dividido que é, provavelmente, a fase ativa. Na Figura 1.18 são apresentados resultados

para o caso do composto CeRu_2 em que é demonstrada a correlação entre atividade e a formação dessas fases ²⁵⁷.

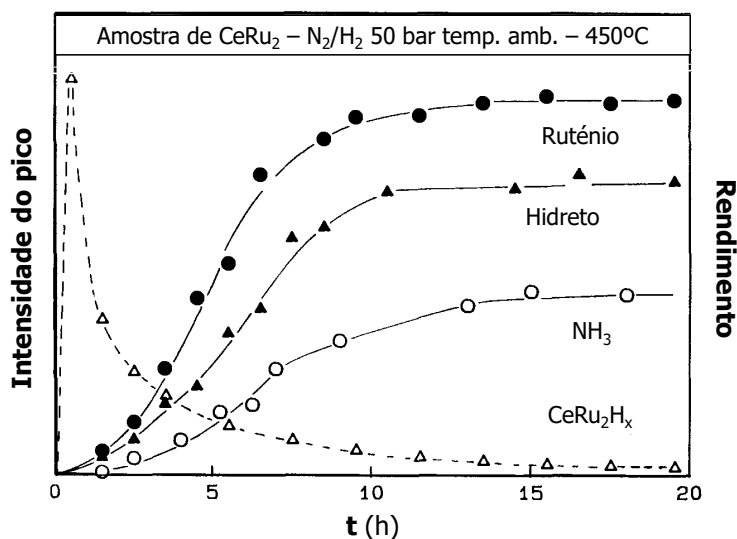


Figura 1.18. Resultados experimentais da atividade catalítica para a síntese do amoníaco e estrutura após a ativação N_2/H_2 do CeRu_2 a 50 bar /450 °C (adaptado de ²⁵⁷).

1.3.2.2.3. SÍNTESE DO METANOL

A utilização de compostos intermetálicos de lantanídeos e cobre do tipo ACu_2 ($\text{A}=\text{La}$, Ce , Pr , Ho , Th) ^{225,258-261} como precursores para a síntese de metanol a baixa temperatura, foi inicialmente referida por Wallace e colaboradores em 1982 (Tabela 1.5).

A reação catalítica foi realizada sob 50 bar de $\text{CO} + \text{H}_2$ a 300 °C, e as análises XRD revelaram a decomposição do intermetálico em óxido de lantanídeo, partículas de cobre e de óxido de cobre com 20-30 nm. Os compostos intermetálicos são inicialmente inativos e a sua ativação envolve uma oxidação que ocorre no decurso da reação envolvendo o próprio gás de síntese. O primeiro produto a formar-se é o metano, posteriormente forma-se o metanol, sendo que a ativação de, por exemplo CeCu_2 envolve a seguinte reação, tal como foi também proposto para o ThCu_2 ²²⁵: $\text{CeCu}_2 + 2 \text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CeO}_2 + 2\text{CH}_4 + 2 \text{Cu}$.

Tabela 1.5. Atividade catalítica para a síntese do metanol de alguns compostos intermetálicos de cobre-lantanídeo ²⁵⁹.

Composto	Atividade em metanol (mol/kg.h)		Energia de ativação (kJ/mol)	Área superficial (m ² /g)
	Máximo	Estado estacionário		
CeCu ₂	44,5	25,5	50,4	1,7; <1
LaCu ₂	39	12	-	<1
PrCu ₂	19	13	-	
NdCu ₂	13	8,5	47,4	0,8
GdCu ₂	12	10	-	6,9
GdCu _{1,5}	16	9,5	55,3	
GdCu	19	8	-	40
GdCu _{0,5}	<2	-	-	
DyCu ₂	11,5	8		
ZrCu ₂	6	5	50	
TiCu ₂	<2	-		
CeAg ₂	Inativo	-		
MM*-Cu (1:1)	23	13		
ThCu ₂	-	≈30		30,5
CeCu ₂	-	≈9		9,9
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	-	<1		42
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	-	44,7		

*MM = "mischmetal"

Um estudo detalhado para os compostos intermetálicos de NdCu, NdCu₂, NdCu₅ e CeCu₂ utilizando XRD *in situ* confirmou a não existência de correlação entre o tamanho das cristalites de cobre e a atividade catalítica destes compostos. Além disso, foi verificado que o desempenho do catalisador final depende muito da estrutura e estequiometria do precursor e das condições reacionais (temperatura, pressão, fluxos) do processo de ativação. Em particular, foram identificadas várias fases de hidreto que desempenham um papel importante na formação do catalisador ativo final ²⁶⁰.

1.3.2.2.4. ATIVAÇÃO DO METANO

Nos últimos anos o Grupo de Química dos Elementos *f* do C²TN tem vindo a estudar aplicações no campo da despoluição/valorização de poluentes primários, como o CH₄, o CO₂ ou o N₂O, usando para tal compostos intermetálicos contendo elementos do bloco *f* como precursores catalíticos ^{28,262-266}. Nas Figuras 1.19 e 1.20 são apresentados alguns dos resultados obtidos para a valorização do metano utilizando como precursores catalíticos compostos intermetálicos do tipo LnNi (Ln=La, Pr, Lu), AnNi₂ (An=Th, U) e ACu₂ (A=Ce, Th).

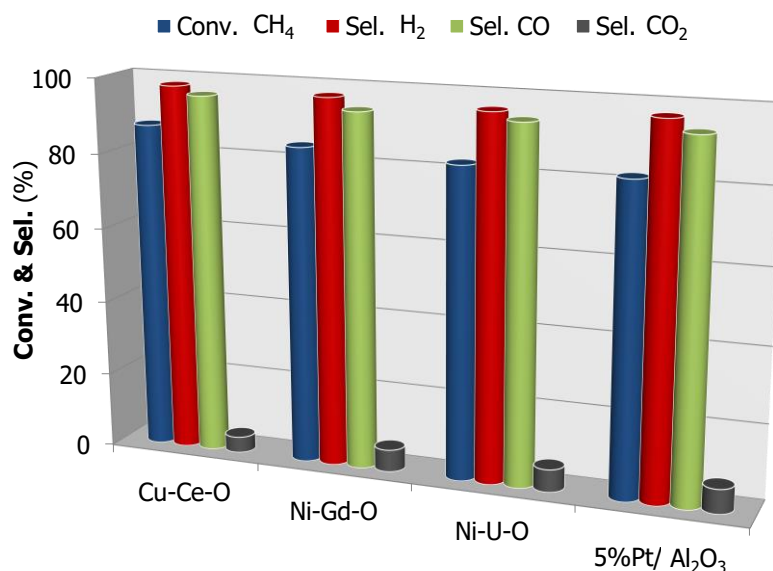


Figura 1.19. Valorização do metano para a produção de gás de síntese (GHSV = 8500 mL/g.h; T = 750 °C).

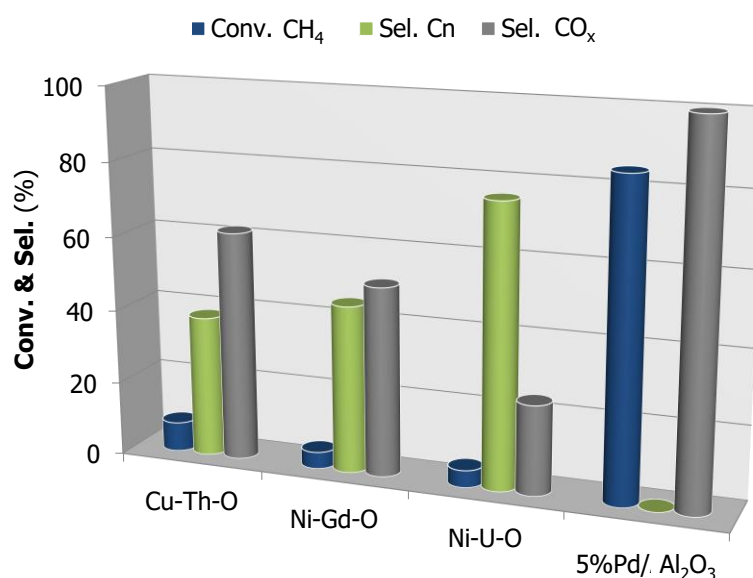


Figura 1.20. Valorização do metano para a produção de hidrocarbonetos (GHSV = 8500 mL/g.h; T = 700 °C).

Os resultados obtidos confirmam as potencialidades deste tipo de compostos como catalisadores quando comparados com catalisadores comerciais de 5%Pt ou Pd/Al₂O₃. Reforçando assim o interesse da sua obtenção sob a forma nanométrica, nomeadamente para controlo fino de determinados parâmetros reacionais como, por exemplo, o número e tipo de sítio ativo. Na secção seguinte serão apresentadas as principais reações estudadas para a aplicação catalítica de alguns dos compostos sintetizados.

1.4. CATÁLISE COM ELEMENTOS DO BLOCO *f* PARA A VALORIZAÇÃO DE POLUENTES GASOSOS PRIMÁRIOS

A catálise tem um papel fundamental nas transformações químicas, uma vez que grande parte dos processos industriais e quase todas as reações biológicas requerem um catalisador ²⁶⁷. Atualmente, a catálise tem também um papel importante no controlo da poluição ambiental, de que são exemplos decomposição catalítica dos gases de escape de veículos automóveis ^{21,267}, o processo de redução catalítica seletiva (SCR do inglês "*Selective Catalytic Reduction*") dos óxidos de azoto emitidos por fontes estacionárias ^{21,267} e a combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis (COVs) ^{21,267}.

Na literatura, são reportados vários catalisadores contendo elementos do bloco *f* com elevado desempenho, maioritariamente lantanídeos ^{21,263,264,268,269}, existindo também algumas aplicações com os actinídeos, tório e urânio ^{27,28,269,270}. Em termos dos compostos intermetálicos binários com elementos do bloco *f*, como foi referido na secção 1.3.3.2., estes têm aplicação em grande número de reações de interesse industrial principalmente em reações de hidrogenação ²¹. Relativamente aos óxidos metálicos ou bimetálicos contendo elementos do bloco *f*, estes têm um papel importante na catálise heterogénea, por exemplo em várias reações de oxidação de hidrocarbonetos (C1-C4) simples ^{197,271,272} ou clorados ²⁷³ e também de compostos oxigenados (ex. etanol) ²⁷⁴, entre outras reações que envolvem poluentes primários ²⁶⁸.

1.4.1. POLUENTES GASOSOS PRIMÁRIOS

Os poluentes gasosos primários são os que são emitidos diretamente para o meio ambiente, como é o caso dos gases que provêm do tubo de escape dos veículos rodoviários ou da chaminé de uma fábrica. Como é o caso dos óxidos de carbono (CO₂ e CO, conjunto normalmente englobado na sigla CO_x), dos óxidos de azoto (NO, N₂O e NO₂; designados normalmente por NO_x), dos óxidos de enxofre (SO, SO₂, SO₃, S₇O₂, S₆O₂, S₂O₂, etc.; denominados por SO_x), dos compostos orgânicos voláteis (COVs) com elevada tensão de vapor à temperatura ambiente e as partículas em suspensão. O metano (CH₄) é também considerado um poluente gasoso primário. Dos poluentes primários referidos, o óxido nitroso (N₂O) e o dióxido de carbono (CO₂) conjuntamente com o metano (CH₄) são considerados os gases que mais contribuem para o efeito de estufa (Figura 1.21).

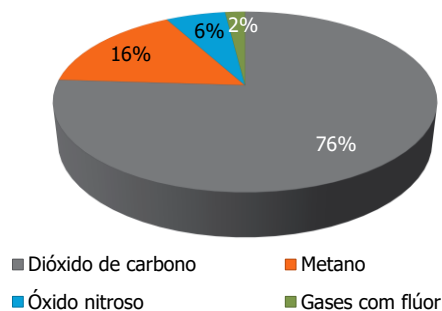


Figura 1.21. Gráfico das emissões globais dos principais gases de efeito de estufa ²⁷⁵.

O dióxido de carbono (CO_2) é o principal gás responsável pelo efeito de estufa emitido para a atmosfera que resulta maioritariamente da atividade humana. A concentração de CO_2 aumentou cerca de 25% desde o início da era industrial sendo o seu aumento anual de cerca de 0,5% ²⁷⁵. As atividades humanas como a utilização de combustíveis fósseis [petróleo (36%), carvão (43%) e gás natural (20%)], bem como a desflorestação são a principal causa do aumento das concentrações de dióxido de carbono na atmosfera [Figura 1.22 (a)]. Dentro da combustão dos combustíveis fósseis, a produção de eletricidade e calor (41%) é o sector económico que produz a maior quantidade de emissões de dióxido de carbono [Figura 1.22 (b)].

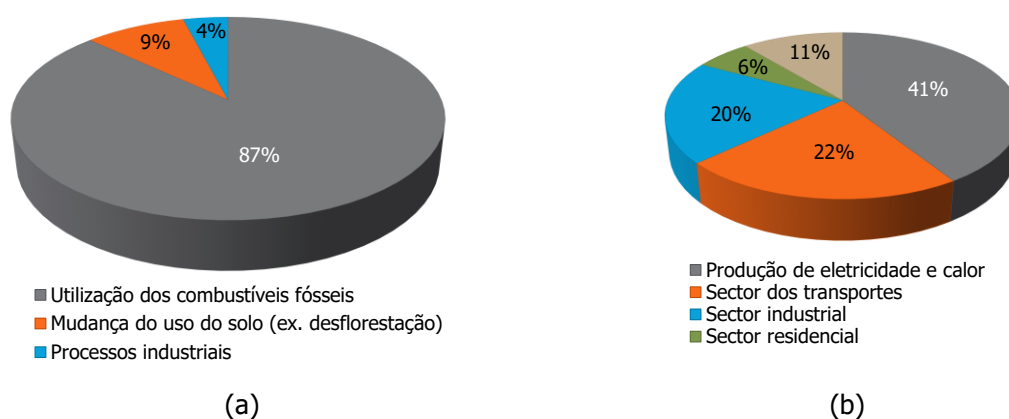


Figura 1.22. Fontes das emissões de CO_2 (a) Atividade humana; (b) em particular fontes dos combustíveis fósseis ²⁷⁵.

O óxido nitroso (N_2O) é também um dos principais gases que mais contribuem para o efeito estufa. Em 2011, o N_2O representavam cerca de 5 % de todas as emissões de gases de estufa dos Estados Unidos a partir de atividades humanas, como a agricultura, a queima de combustíveis fósseis, a gestão de águas residuais e de processos industriais. Cerca de 20% das emissões totais de N_2O dos EUA vêm dos meios de transporte (5%), combustão

estacionária (6%) e da indústria ou de produção de químicos (9%) ²⁷⁶. Na Europa, a situação é comparável, mas, a contribuição industrial é maior. Em 1994, cerca de 38% das emissões totais de N_2O da UE vêm dos meios de transporte (5%), combustão estacionária (3%) da indústria ou de produção de químicos (30%) ²⁷⁷. As emissões industriais de óxido nitroso industrial tinham a sua principal origem na produção de ácido adípico e ácido nítrico. Contudo os principais produtores de ácido adípico implementaram tecnologias de redução de N_2O e a maior fonte industrial de óxido nitroso advém atualmente da produção de ácido nítrico ²⁷⁷. Na Figura 1.23 são apresentadas as principais fontes de emissões globais de N_2O provenientes da atividade humana.

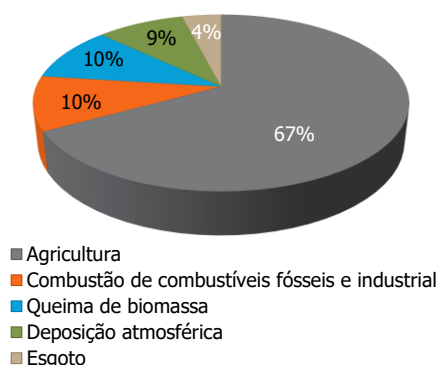


Figura 1.23. Fontes das emissões de óxido nitroso resultante da atividade humana ²⁷⁵.

O metano é o principal componente do gás natural (cerca de 80-90%), é um subproduto de processos químicos e de refinaria e é produzido pela decomposição da matéria vegetal e animal por bactérias. Numa escala global (Figura 1.24), as atividades humanas que resultam na emissão de metano, por ordem decrescente de importância são: a produção de combustíveis fósseis, a criação de gado (pecuária), os aterros sanitários, as lixeiras e os reservatórios de hidrelétricas, a queima de biomassa, o cultivo de arroz. Quando comparado com o dióxido de carbono, o metano é mais perigoso, e o seu impacto sobre as alterações climáticas é 20 vezes maior ²⁷⁸.

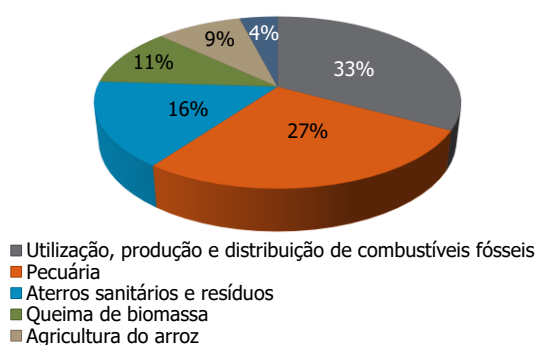


Figura 1.24. Fontes das emissões de metano resultante da atividade humana ²⁷⁵.

Nesse sentido, o domínio da química do CH_4 é muito importante, sendo essencial a reduzir o efeito de estufa associado a este gás através da sua reutilização. O seu aproveitamento para outros efeitos que não a queima, visando a produção de produtos químicos de valor adicionado e combustíveis líquidos, proporcionaria uma alternativa à utilização de energias não renováveis como o petróleo. Para tal, muitos têm sido os estudos desenvolvidos e tendentes a melhorar os processos industriais que convertem o metano em olefinas e hidrocarbonetos de cadeia mais longa, como a gasolina, através de processos de conversão direta ou indireta (Figura 1.25). Atualmente numa aplicação em larga escala, são duas as abordagens viáveis para a conversão de metano em hidrocarbonetos líquidos: a via do metanol a gasolina^{279,280} e o processo Fischer-Tropsch^{279,280}. Ambos os processos começam com a produção de gás de síntese (H_2/CO) a partir do metano, através de uma reação endotérmica que requer temperaturas elevadas, normalmente acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, e que leva a um elevado consumo de energia^{279,280}. Para além disso estas tecnologias industriais envolvem mais de uma etapa e passos de separação dispendiosos²⁷⁹. A conversão direta do metano em produtos de valor acrescentado então é *per si* uma mais-valia, podendo também melhorar a economia dos processos já implantados.

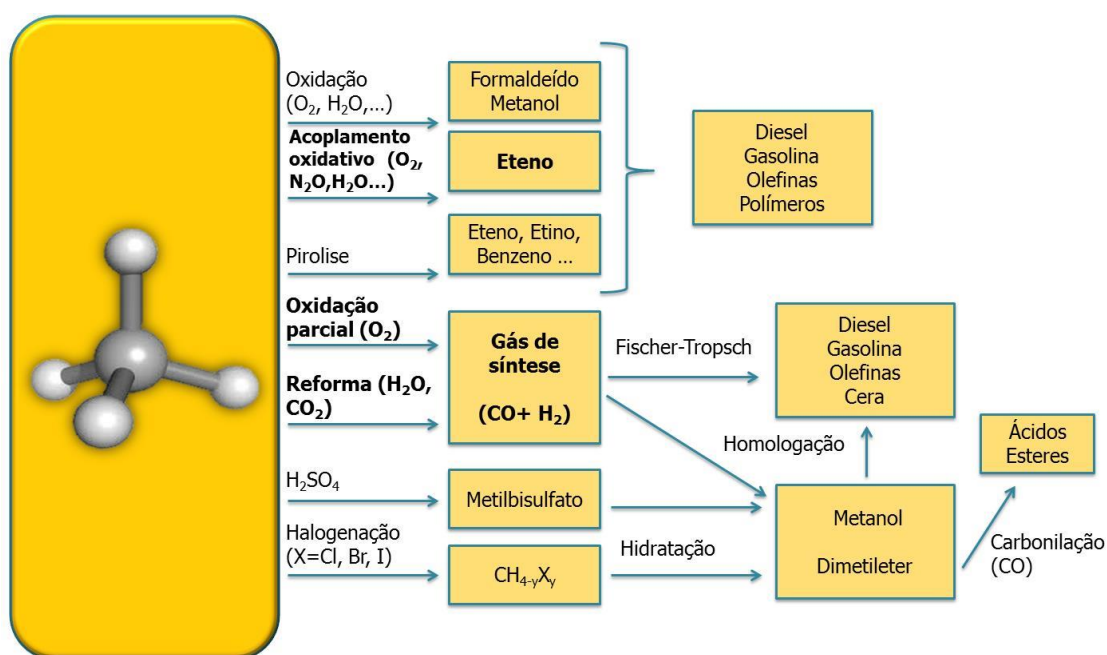


Figura 1.25. Principais processos do metano.

1.4.2. VALORIZAÇÃO DO METANO E DIÓXIDO DE CARBONO: PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

1.4.2.1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a conversão catalítica do metano para a obtenção de gás de síntese é um dos tópicos com grande relevância na área da catálise²⁷⁹⁻²⁸⁸. A sua aplicação tecnológica visa contribuir para a produção de novas fontes de energia que não aquelas provenientes dos combustíveis fósseis (combustíveis não renováveis), e desse modo minimizar os problemas que advêm da sua utilização^{271,280}.

O gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) pode ser usado para sintetizar o metanol²⁸⁹ que, por sua vez, pode ser utilizado em vários sectores, por exemplo no sector da energia em células de combustível de metanol e, no sector dos combustíveis como aditivo²⁸⁹, podendo também ser utilizado no processo Fischer-Tropsch para produzir *diesel* e gasolina sintética²⁹⁰⁻²⁹⁴.

As principais reações químicas para a produção do gás de síntese incluem a reforma a vapor do metano (SRM do inglês *Steam Reforming of Methane*) [Equação (1.1)], a oxidação parcial do metano (POM do inglês *Partial Oxidation of Methane*) [Equação (1.2)], ou a reforma seca do metano (DRM do inglês *Dry Reforming of Methane*) [Equação (1.3)]²⁸⁰.



O processo utilizado industrialmente para a produção de gás de síntese é a SRM, [Equação (1.1)] a 800 °C^{295,296}, tendo em 1924 sido publicado o primeiro estudo detalhado da reação catalítica entre o vapor de água e o metano²⁹⁷. Subsequentemente foi descoberto que alguns metais incluindo níquel, cobalto, ferro e os metais do grupo da platina catalisavam esta. Todavia este processo fornece razões de H₂/CO demasiado elevadas para este ser utilizado no processo de Fischer-Tropsch ou na síntese do metanol. Este facto levou a que nos últimos 20-30 anos, tenham sido muitos os estudos sobre a conversão do metano em gás de síntese, tanto através da POM [Equação (1.2)] como a DRM [Equação (1.3)], usadas como vias alternativas^{261,262,266} à reforma a vapor e visando a obtenção de razões H₂/CO inferiores e mais adequadas para o processo de Fischer-Tropsch e para a síntese do metanol^{298,299}.

Em relação à POM as primeiras publicações que detalham esta reação datam de 1929 por Liander³⁰⁰, de 1933 por Padovani e Franchetti³⁰¹ e de 1946 por Prettre e colegas³⁰². No início dos anos 90 do século passado, Green e colegas fizeram renascer o estudo da

oxidação parcial do metano, mostrando que alguns metais nobres catalisam a oxidação parcial de metano para a composição de equilíbrio termodinâmico (Figura 1.26) (condições de equilíbrio termodinâmico: 1bar a 1073 K, a conversão teórica de metano é de 90%, e a seletividade para CO e H₂ é 97%) com pouca ou nenhuma deposição de carbono ("coke")³⁰³. A importância do estudo desta reação foi reforçada com a descoberta da possibilidade de obter uma elevada conversão e alta seletividade em gás de síntese, num tempo de residência relativamente baixo^{304,305}.

Ao contrário das outras duas reações referidas (DRM e SRM) a POM é uma reação exotérmica o que viabiliza uma significativa economia na energia despendida, ao mesmo tempo que a presença de oxigénio pode levar à redução da formação de depósitos de carbono a altas temperaturas aumentando assim o tempo de vida do catalisador. Contudo este processo apresenta uma desvantagem: o facto de ser necessário a utilização de O₂ puro à escala industrial³⁰⁶.

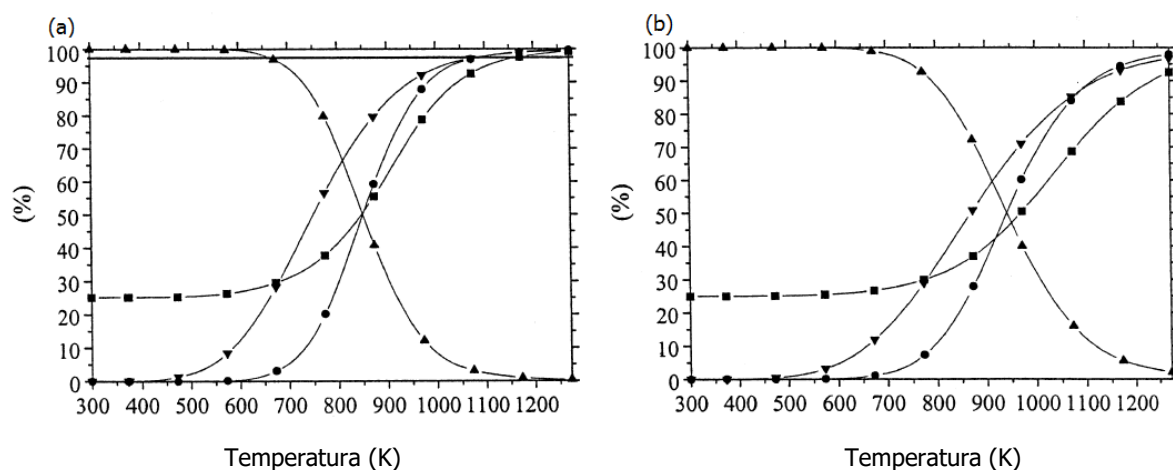


Figura 1.26. Equilíbrio termodinâmico a (a) 0,1 MPa e a (b) 0,8 MPa; (■) Conversão do CH₄; (●) Seletividade em CO; (▲) Seletividade em CO₂ e (▼) Seletividade em H₂ (adaptada de²⁸³).

Por outro lado, a reforma seca do metano (CO₂+CH₄) possibilita o consumo de grandes quantidades de dióxido de carbono, contribuindo para a preservação do meio ambiente. Este processo é promissor na produção de hidrogénio e de gás de síntese, com baixas razões molares entre H₂ e o CO, utilizados na produção de gasolina sintética e na reação de hidroformilação^{307,308}.

É importante referir que estas reações podem também, após ser efetuado um processo de limpeza do CO, ser uma via para a obtenção de hidrogénio de elevada pureza^{309,310}. Esse hidrogénio pode posteriormente ser utilizado para a síntese de amoníaco, processos de hidrotratamento, operações de redução na indústria metalúrgica e em sistemas de células de combustível^{309,310}. Na verdade, o desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos para a

produção de gás de síntese é um dos grandes desafios de hoje, pois estes catalisadores também podem ser usados para a produção de hidrogénio ou como ânodos materiais em células de combustível de óxido sólido (SOFCs) ²²³.

1.4.2.2. CATALISADORES

Na literatura para os processos acima referidos são mencionados três tipos de catalisadores: (i) os de Ni, Co e Fe, suportados; (ii) os metais nobres, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir suportados e (iii) os carbonetos de metais de transição ^{280,283,285,311-314}. Estes são ativos nos três processos acima referidos, SRM, POM e DRM para a produção de gás de síntese. Os catalisadores à base de metais nobres provaram ser os mais eficazes para estas reações e os mais resistentes à formação de carbono, contudo a sua baixa abundância e o consequente custo elevado limitam a sua utilização. Por outro lado, o níquel, sendo um elemento bastante ativo e seletivo para a conversão do metano em gás de síntese e apresentando uma performance comparável aos metais nobres, tem atraído muita atenção devido ao seu baixo custo. Exemplos dos catalisadores à base de níquel mais utilizados incluem: NiO/Al₂O₃ ou modificados ³¹⁵⁻³²¹, NiO-MgO ^{305,322-327} ou NiO-CaO ^{324,328,329}. Também são referidos na literatura catalisadores de níquel contendo elementos do bloco *f* como aditivos, por exemplo, NiO-óxidos de lantanídeos ^{263,272,324,330-333} ou NiO-óxidos de actínídeos ^{28,271}.

Contudo o maior problema dos catalisadores à base de níquel é sofrerem uma rápida desativação devido à sinterização térmica e à deposição de carbono ^{287,334-338}. Na Figura 1.27 são esquematicamente representados as vias para a produção de gás de síntese e para a formação de "coke". Através das imagens de TEM apresentadas é possível ver a formação de nanofibras de carbono e grafite.

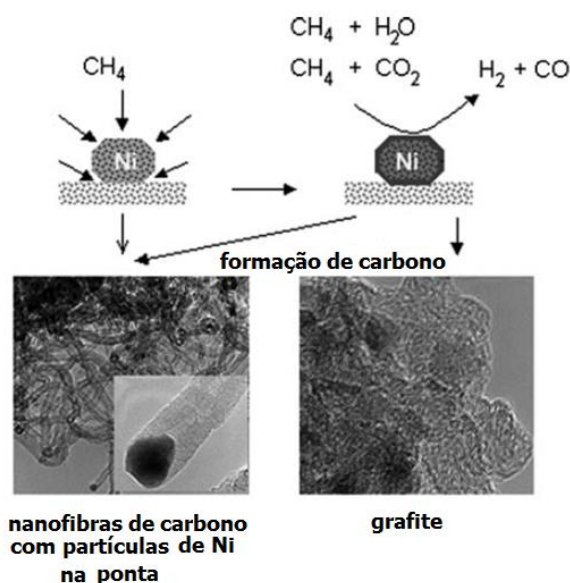
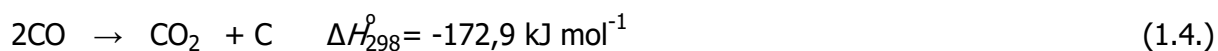


Figura 1.27. Vias para a formação de carbono nos catalisadores de níquel (adaptada de ²⁸⁷).

A formação de carbono é mais favorável durante a reforma seca ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) mas, as propriedades ácido-base dos catalisadores também podem influenciar a quantidade de carbono depositada ³³⁹. As duas reações que se destacam como as mais importantes para formação de carbono são: a reação de Boudouard [Equação (1.4)] e o “*cracking*” (decomposição total) do metano [Equação (1.5)] ²⁸⁷:



Vários métodos têm sido estudados para melhorar a capacidade dos catalisadores de Ni para resistirem à deposição de carbono, aumentando a sua estabilidade e tempo de vida. A adição de outros metais como cobre ³⁴⁰ ou ouro ³⁴¹ ou a utilização de óxidos de elementos do bloco *f* (ex. CeO_2 ou La_2O_3) ^{317,333,338} têm sido bastante estudadas e podem ser uma via real para evitar a desativação dos catalisadores. A adição de óxidos de lantanídeos ou de óxidos de metais-alcalinos à alumina ou até mesmo a sua utilização como suporte ou “co-metal” pode reduzir drasticamente a deposição de carbono no catalisador ^{28,263,269,272,328,342}. Em particular, o uso de óxidos de níquel do tipo *perovskite* contendo elementos do bloco *f* parece ser uma das melhores alternativas para reduzir a formação e deposição de carbono sobre os catalisadores de níquel. Choudhary e colaboradores ³⁴³ relataram que os óxidos complexos com uma estrutura *perovskite* e contendo um elemento do bloco *f* como LaNiO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Ca}(\text{ou Sr})_{0,2}\text{NiO}_3$ e $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0,2-1,0$) são resistentes à formação de carbono. Todavia a exploração e desenvolvimento de novos catalisadores à base de níquel com alto desempenho para a produção de gás de síntese e que apresentem elevada resistência tanto à formação de carbono como a sinterização térmica continua a ser um tema atual e um grande desafio.

1.4.2.3. MECANISMO

Em termos mecanísticos podem ser consideradas duas vias diferentes para explicar a formação de gás de síntese: (i) o mecanismo de combustão-reforma (CRR do inglês “*combustion-reforming mechanism*”), em que o CO_2 e H_2O são os produtos primários da combustão do metano, que é seguida das reações de reforma do vapor e seca; (ii) o mecanismo de pirólise, na qual o CO é produzido diretamente sem a pré-formação de CO_2 ^{280,295,344}. No mecanismo de pirólise tanto as espécies de Ni como NiO podem estar presentes na superfície durante a reação como é referido por Jin e colaboradores ³²¹ que estudaram o mecanismo de reação sob $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ num reator pulsado. A seletividade em CO foi significativamente reduzida na presença de NiO. Portanto, parece evidente que a fase

metálica é o sítio ativo para a oxidação parcial do metano^{281,282,345-347} que segue diferentes mecanismos sob catalisadores à base de níquel não reduzido e reduzido³⁴⁶. Por exemplo, sob o catalisador NiO/SiO₂ não reduzido, o metano na fase gasosa reage com O₂ no estado adsorvido e conduz ao CO₂ (mecanismo de Eley-Rideal). Em contraste, sobre o mesmo catalisador reduzido (NiO/SiO₂), o metano e oxigênio adsorvidos reagem, através do mecanismo de pirólise, que leva à formação do desejado gás de síntese, CO e H₂ (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood)³⁴⁶ (Figura 1.28).

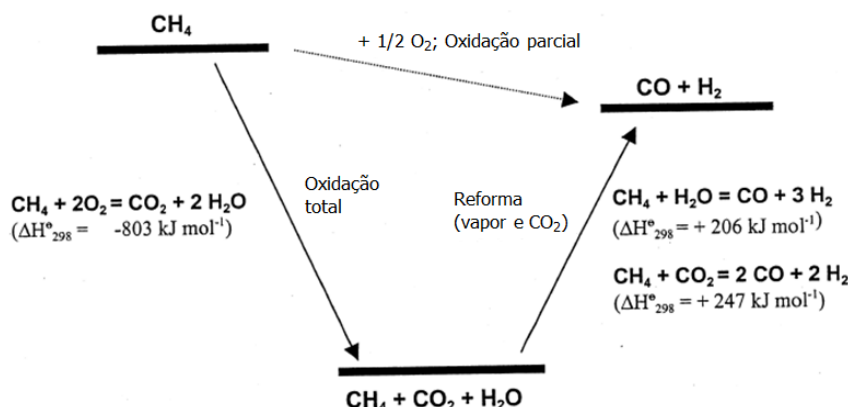


Figura 1.28. Representação termodinâmica da reação de oxidação parcial do metano (adaptada de²⁸³).

1.4.3. VALORIZAÇÃO DO METANO E ÓXIDO NITROSO: PRODUÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS

1.4.3.1. INTRODUÇÃO

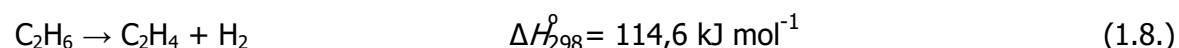
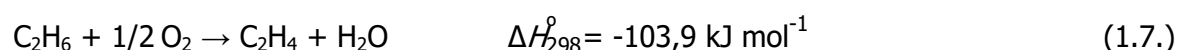
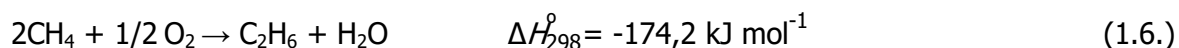
A possibilidade de converter o metano diretamente em produtos químicos de alto valor comercial, sem que seja necessário a produção do gás de síntese como intermediário, constituiria uma grande vantagem econômica.

O acoplamento oxidativo do metano (OCM, do inglês *Oxidative Coupling of Methane*) é uma das reações bastante estudadas para a formação de etano (produto primário) e etileno (produto secundário). Desde que esta reação foi reportada, em 1982 por Keller e Bhasin³⁴⁸ como uma via direta para a conversão do metano/gás natural em hidrocarbonetos de cadeia mais longa (C₂, C₃, C₄), muitos têm sido os estudos acadêmicos e industriais desenvolvidos ao longo dos últimos 30 anos para comercializar esta tecnologia³⁴⁹⁻³⁵⁴.

Infelizmente existem alguns problemas importantes a serem superados no processo para que esta tecnologia possa ser comercializada como uma alternativa economicamente viável: (i) os produtos (hidrocarbonetos em C₂) são bastante mais reativos do que o metano,

altas seletividades no processo são apenas obtidas para conversões de metano baixas; (ii) são necessárias elevadas temperaturas (700-900 °C) para que seja alcançado um rendimento elevado em C₂, implicando que seja necessário um catalisador com uma estabilidade térmica elevada; (iii) industrialmente é necessário utilizar de uma razão molar de CH₄/O₂ elevada, o que leva a uma seletividade para hidrocarbonetos em C₂ elevada, mas a conversão de CH₄ baixa; (iv) os catalisadores podem também ativar a ligação C-H e favorecendo a formação de produtos em C₂₊ (C₂ e C₃), o que resulta na formação de CO₂, que é um produto da reação não seletiva; e (v) devido à baixa concentração de etileno no fluxo de saída o custo da sua separação é elevado, tornando assim a sua separação economicamente inviável ³⁵⁵⁻³⁵⁷.

Neste processo oxidativo do metano a altas temperaturas ocorrem simultaneamente as reações seletivas (equação (1.6-1.8)) e não seletiva (1.9):



No entanto, vários aspetos dessa reação continuam a alimentar o interesse do ponto de vista prático e teórico, sendo a OCM já explorada como uma alternativa viável para a produção de hidrocarbonetos superiores (C₂-C₄) ³⁵⁸⁻³⁶². De modo a melhorar a seletividade em hidrocarbonetos C₂ (etano e etileno) e diminuir a temperatura da reação, uma variedade de agentes oxidantes menos ativos tais como o N₂O, CO₂ e H₂O têm vindo a ser testados ³⁵⁴. A formação de espécies peroxo-electrofílicas, que favorecem a combustão de hidrocarbonetos (formação de CO₂ e CO) é menos provável quando se usam estes agentes de oxidação mais suaves. Para além do mais, permite a formação de espécies de oxigénio superficiais mais seletivas tais como O⁻ ^{354,363-365}.

1.4.3.2. CATALISADORES

Os catalisadores para o acoplamento oxidativo de metano podem ser divididos em quatro grupos: (i) óxidos puros altamente básicos, incluindo alguns da série dos lantanídeos ³⁶⁶; (ii) iões alcalinos e alcalino-terrosos suportados em óxidos básicos, como por exemplo, Li/MgO, Ba/MgO and Sr/La₂O₃ ³⁶⁷; (iii) alguns óxidos de metais de transição contendo iões alcalinos (ex. Li⁺, Na⁺) ³⁵¹; e (iv) qualquer dos materiais acima referidos promovidos com iões cloreto ³⁶⁸. Os catalisadores mais promissores para esta reação incluem o SrO/La₂O₃ ³⁶⁷ e

Mn/Na₂WO₄/SiO₂, em que é alcançada a 800 °C, uma conversão de CH₄ de 20% e uma seletividade para hidrocarbonetos em C₂ de cerca de 80%. Através de cálculos teóricos foi previsto que o limite superior para o rendimento em C₂ seria de cerca de 30 % à pressão atmosférica e com uma razão molar CH₄/O₂ entre 2 e 5 ^{352,369,370}. Industrialmente, o rendimento mínimo necessário para ser um processo rentável seria o um catalisador que atingisse os 90 % de seletividade e 40 % de conversão de metano.

Muitas propriedades físicas e físico-química de óxidos metálicos, tais como a basicidade e acidez, a morfologia da superfície, o intervalo entre bandas de valência ("*band gap*") e a condutividade elétrica (isto é, condutividade do tipo n- e/ou do tipo p), podem afetar o desempenho dos catalisadores ^{350,371,372}. Foi demonstrado que a basicidade do catalisador é um fator importante na determinação da sua atividade e seletividade e a boa *performance* catalítica em OCM tem sido correlacionada com a existência de sítios básicos fortes ^{362,373,374}. A combinação de óxidos de metais alcalino-terrosos e óxidos de lantanídeos provou ser eficaz para obter catalisadores eficientes para o acoplamento oxidativo do metano ³⁷⁵⁻³⁷⁷, contudo relativamente aos actinídeos o trabalho desenvolvido é escasso ³⁷⁸⁻³⁸³. No que diz respeito às propriedades intrínsecas dos óxidos de lantanídeos e dos óxidos de tório e urânio como catalisadores para OCM deve-se dizer que o óxido de lantanídeos e de tório têm propriedades que por si só que favorecem a reação de OCM, tais como: (1) serem condutores do tipo *p* a alta temperatura ³⁷⁸ (2) terem alta taxa de troca de oxigénio ³⁸⁰, (3) apresentarem uma natureza básica e estado de oxidação estável (Th⁴⁺ e Ln³⁺) ³⁸⁴ e (4) o catião Th⁴⁺ é facilmente substituído por outros iões com aproximadamente o mesmo raio iónico, tais como metais alcalino-terrosos, os quais criam defeitos (lacunas de iões) e aumentam a sua condutividade do tipo *p* ³⁷⁸. Por outro lado, os óxidos de urânio são bastante atrativos para a catálise pois a sua estequiometria pode ser variada numa ampla gama. O estado de valência de urânio pode ser também facilmente mudado dependendo da temperatura e do teor de oxigénio em relação ao de urânio (O/U) ³⁸⁵, fazendo dos catalisadores contendo urânio catalisadores ativos para a oxidação parcial de metano ^{28,265,269,271,386}.

1.4.3.3. MECANISMO

A reação de OCM é iniciada na superfície do catalisador com a formação de radicais metilo (CH₃•) e continua na fase gasosa (mecanismo heterogéneo-homogéneo). Cedo ficou patente que a clivagem de uma ligação C-H da molécula de metano, que leva à formação de radicais CH₃•, é o passo crucial para esta reação ^{350,368,387-391}. No entanto, podem ser considerados dois pontos de vista diferentes sobre o mecanismo dependendo do tipo de quebra da ligação C-H: a quebra heterolítica em que são inicialmente formadas as

espécies CH_3^- e H^+ após a ativação da ligação C-H [Equação (1.10)], prosseguindo-se depois a transformação do anião metilo no radical metilo [Equação (1.11)] ou a quebra homolítica em que os radicais metilo são formados diretamente a partir do metano [Equação (1.12)].



A quebra heterolítica da ligação C-H é baseada em resultados experimentais bem estabelecidos obtidos com catalisadores seletivos de natureza básica^{392,393}. Uma correlação entre a concentração de sítios básicos e a produção de hidrocarbonetos C_2 foi estabelecida para vários catalisadores: óxidos, fosfatos e metais alcalino-terrosos³⁹⁴ e para Pb/MgO³⁹⁵. No entanto, não foi possível estender esta correlação a todos catalisadores que reconhecidamente catalisam esta reação.

Em suma, a formação de radicais metilo em fase gasosa está bem comprovada. O mecanismo via quebra homolítica da ligação C-H do metano é mais frequentemente aceite na comunidade científica que o mecanismo via quebra heterolítica. Uma vez formados, os radicais metilo participam em várias reações em fase gasosa ou heterogêneas que conduzem a diferentes produtos de reação. Estas reações determinam a seletividade da reação de OCM. A recombinação de dois radicais de metilo leva à formação do etano [Equação (1.13)].



O eteno (etileno) é formado quer por via homogênea quer por via heterogênea de desidrogenação do etano [Equação (1.14)]. De acordo com relações entre a conversão-seletividade relatadas para a reação de OCM sob vários catalisadores, os óxidos de carbono são formados a partir do metano, para além da oxidação consecutiva dos produtos em C_2 , como se encontra esquematizado na Figura 1.29.

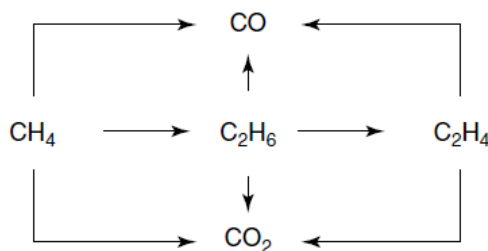


Figura 1.29. Esquema simplificado da reação de OCM³⁹⁶.

1.4.3.4. ESPÉCIES DE OXIGÉNIO

Apesar dos estudos existentes, nem a natureza dos sítios ativos nem o mecanismo que envolve a reação de acoplamento oxidativo do metano estão completamente compreendidos. Alguns estudos mecanísticos identificaram diferentes espécies de oxigénio como sítios ativos para a ativação do metano, nomeadamente: espécies moleculares, tais como O_2^- ^{349,390} em óxidos de metais de transição, O_2^{2-} em óxidos de lantanídeos ^{390,397,398}; espécies dissociadas de oxigénio, tais como iões O^- ^{387,388,399,400} ou iões nucleófilos O^{2-} na estrutura de óxidos de metais alcalino-terrosos ⁴⁰¹.

O trabalho realizado por Kondratenko utilizando como agente oxidante o óxido nitroso para a oxidação do metano permitiu um estudo metuculoso sobre do tipo de espécies de oxigénio formadas na superfície e estabeleceu que a substituição de O_2 por N_2O leva a um aumento na seletividade em hidrocarbonetos C_2 para conversões semelhantes de ambos os oxidantes. O estudo demonstrou que a estrutura da superfície e o tipo de espécies de oxigénio, incluindo a sua evolução durante a reação catalítica, pode ser determinante para o comportamento do catalisador ³⁶³⁻³⁶⁵.

A primeira etapa da reação é a ativação do N_2O na superfície do catalisador o que implica a oxidação do mesmo (Figura 1.33, reação 1; Decomposição do óxido nitroso sob as lacunas de oxigénio). A segunda etapa consiste na reação do "sítio" oxidado com outra molécula de N_2O ⁴⁰²⁻⁴⁰⁴.

O fator chave para a ativação do N_2O parece ser a reatividade das espécies de oxigénio em vez da elevada concentração de oxigénio adsorvido ⁴⁰⁵⁻⁴⁰⁷. A formação destas espécies aniónicas de oxigénio (α -oxigénio, descritos como $\{M^{n2+}-O^-\}$) que apresentam um tempo de vida muito curto (inferior a 100 ms), uma baixa energia de ligação à superfície e uma elevada reatividade, é essencial para explicar a formação dos produtos de oxidação (CO_2+CO) e dos hidrocarbonetos ($C_2H_6+C_2H_4$) obtidos na reação de ativação do metano com este agente oxidante (N_2O). Foi demonstrado que o comportamento destas espécies reativas oxigénio implica a sua ativação *in situ* para que a ativação do CH_4 ocorra ⁴⁰², o que confirma a importância da razão molar CH_4/N_2O e a formação de produtos de oxidação sob um excesso de N_2O ($CH_4/N_2O < 1$). As espécies de oxigénio originam a formação de hidróxidos à superfície, os quais estão diretamente ligadas com a atividade e seletividade do catalisador. A presença e a estabilidade destes hidróxidos a elevadas temperaturas (> 700 °C) é um facto conhecido da literatura e que permite afirmar a sua importância no mecanismo da reação ⁴⁰⁸⁻⁴¹⁰.

A formação de CO_2 envolve uma transformação rápida dos hidróxidos à superfície para alcóxidos que reagem com outras moléculas de N_2O (Figura 1.30, reações 3-6), enquanto a formação de CO é explicada se a reação 7 substituir as reações 5 e 6 ⁴¹¹. Tais reações tornam-se termodinamicamente mais favoráveis com o aumento da concentração

de N_2O na fase gasosa. No caso de formação de H_2 , que aparece apenas se CO ou CO_2 também forem detectados. Isto pode ser explicado pela transformação do hidróxido à superfície, ou seja, as espécies $2\{\text{M}^{n+}\text{-OH}\}$ na espécie $\{\text{M}^{n2+}\text{-O}^-\} + \text{H}_2$.

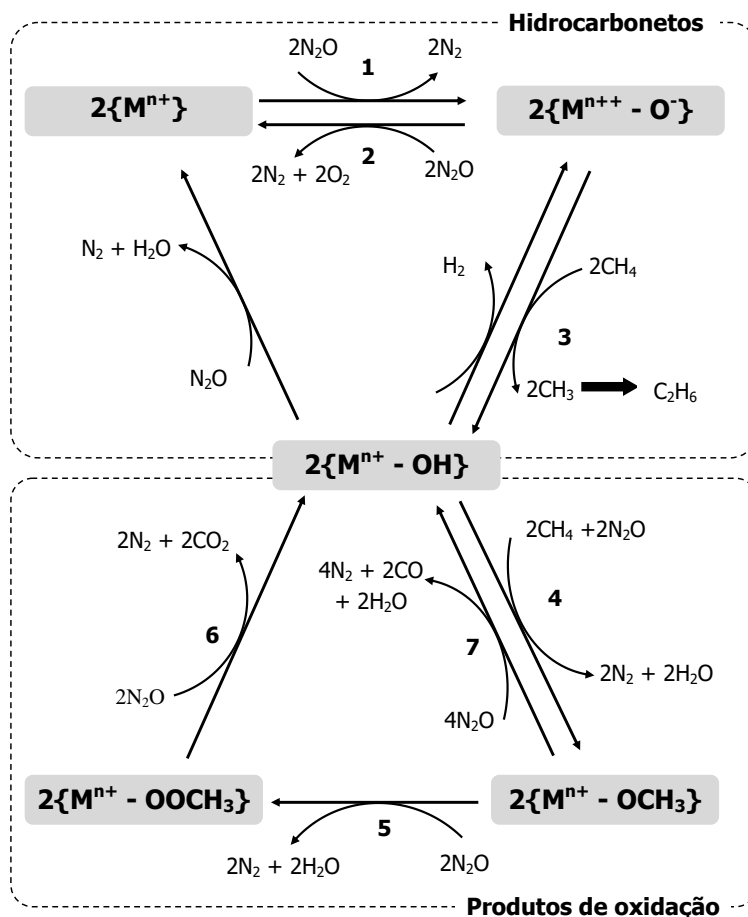


Figura 1.30. Mecanismo reacional da reação do metano com o óxido nitroso para a formação dos produtos de oxidação e produção de hidrocarbonetos (adaptado de ²⁷⁰).

1.5. OBJETIVO DO TRABALHO

A relevância dos compostos intermetálicos, em especial contendo elementos do bloco f , torna importante o seu estudo em nano escala de modo a valorizar as suas potenciais aplicações principalmente na área da catálise heterogênea.

Desse modo os objetivos deste trabalho envolveram: (1) a obtenção de um método simples reproduzível em solução para a síntese de compostos intermetálicos binários contendo elementos do bloco f e outros elementos de transição d (por exemplo, Fe, Cu, Ni, etc.) à escala nano sendo necessário o estudo do efeito dos parâmetros de síntese (temperatura, concentração e tipo de reagentes, metodologia reacional, etc.) na forma e no tamanho das nanopartículas (acesso a diferentes compostos nanoestruturados); e de nanopartículas de óxidos bimetálicos contendo elementos do bloco f com estudo da ativação

das nanopartículas em diversos meios oxidantes (por exemplo, O₂ etc.) e a sua posterior utilização como catalisadores; (2) a aplicação dos compostos obtidos na tarefa anterior na eliminação/valorização de poluentes primários (ex. CH₄, N₂O, CO₂), contribuindo para a resolução de problemas ambientais ligados a emissões de poluentes gasosos e/ou transformando-os em produtos de valor comercial acrescido com aplicação prática (e.g. gás de síntese, hidrocarbonetos ou álcoois); bem como a otimização dos parâmetros das reações catalíticas e, nos melhores casos, estudar a influência dos elementos *f*, tamanho das nanopartículas, na atividade/seletividade e estabilidade dos catalisadores.

1.6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Kaltsoyannis, N.; Scott, P. *The f elements*; Oxford University Press Inc.: New York, 1999; Vol. 76.
- (2) <http://en.wikipedia.org/wiki/Lanthanide> 2015-02-19.
- (3) Cotton, S. In *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Woollins, D., Crabtree, B., Atwood, D., Meyer, G., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: 2006.
- (4) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. In *Inorgani Chemistry*; Pearson Education Limited: 2005.
- (5) http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/f-Block_Elements/The_Lanthanides.
- (6) Heslop, R. B.; Jones, H.; Matos, A. P. d. t. In *Química Inorgânica*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.
- (7) Baugis, G. L.; Brito, H. F.; de Oliveira, W.; de Castro, F. R.; Sousa-Aguiar, E. F. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 49, 179.
- (8) Elbanowski, M.; Makowsaka, B. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **1996**, 99, 85.
- (9) Brittain, H. G.; Richardson, F. S. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 5858.
- (10) Galaup, C.; Azema, J.; Tisnes, P.; Picard, C.; Ramos, P.; Juanes, O.; Brunet, E.; Rodriguez-Ubis, J. C. *Helvetica Chimica Acta* **2002**, 85, 1613.
- (11) Bünzli, J. C. G.; Choppin, G. R. *Lanthanide probes in life, chemistry and earth sciences, theory and practice*; Elsevier: New York, 1989.
- (12) Brown, P. H.; Rathjen, A.; Graham, R. D.; Tribe, D. E. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*; Elsevier Science B.V.: New York, 1990; Vol. 13.
- (13) Martins, T. S.; Isolani, P. C. *Química Nova* **2005**, 28, 111.
- (14) Lannou, M. I.; Helion, F.; Namy, J. L. *Tetrahedron* **2003**, 59, 10551.
- (15) Maestro, P. *Journal of the Less Common Metals* **1985**, 111, 43.
- (16) Smektala, F.; Melscoet, I.; Fonteneau, G.; Lucas, J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 239, 156.
- (17) Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G. *Catalysis Today* **1999**, 50, 353.
- (18) Baudry-Barbier, D.; Dormond, A.; Duriau-Montagne, F. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 149, 215.
- (19) Maestro, P.; Huguenin, D. *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 225, 520.
- (20) Wisniewski, S.; Belkouch, J.; Monceaux, L. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie II Fascicule C-Chimie* **2000**, 3, 443.
- (21) Paul-Boncour, V.; Hilaire, L.; Percheron-Guérin, A. In *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth*; Gschneidne Jr., K. A., Eyring, L., Eds.; Elsevier 2000; Vol. 29.
- (22) <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/actinideos/> 2015-10-04.
- (23) <http://en.wikipedia.org/wiki/Actinide> 2015-01-18.
- (24) Lehr, J. H.; Lehr, J. K. *Standard handbook of environmental science, health, and technology*; McGraw-Hill Professional, 2000.
- (25) <http://webmineral.com/chem/Chem-U.shtml#.VMu6jWisV1Z> 2015-02-14.
- (26) Burakov, B. E.; Ojovan, M. I.; Lee, W. E. *Materials for engineering - Crystalline materials for actinide immobilisation* Imperial College Press: London, 2011; Vol. 1.
- (27) Ismagilov, Z. R.; Lazareva, S. V. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **2013**, 55, 135.

- (28) Ferreira, A. C.; Goncalves, A. P.; Gasche, T. A.; Ferraria, A. M.; do Rego, A. M. B.; Correia, M. R.; Bola, A. M.; Branco, J. B. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 497, 249.
- (29) Tremel, W. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 2175.
- (30) Hu, J. T.; Odom, T. W.; Lieber, C. M. *Accounts of Chemical Research* **1999**, 32, 435.
- (31) Wu, Y. Y.; Yan, H. Q.; Huang, M.; Messer, B.; Song, J. H.; Yang, P. D. *Chemistry- A European Journal* **2002**, 8, 1261.
- (32) Tenne, R. *Chemistry-A European Journal* **2002**, 8, 5297.
- (33) Patzke, G. R.; Krumeich, F.; Nesper, R. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, 41, 2446.
- (34) Shahgaldi, S.; Yaakob, Z.; Jalil, N. M.; Tasirin, S. M. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 541, 335.
- (35) Nguyen, T. D.; Mrabet, D.; Do, T. O. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 15226.
- (36) Xu, L.; Song, H. W.; Dong, B. A.; Wang, Y.; Chen, J. S.; Bai, X. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 10590.
- (37) Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. *Journal of Composite Materials* **2006**, 40, 1511.
- (38) Roco, M. C. *Current Opinion in Biotechnology* **2003**, 14, 337.
- (39) Iskandar, F. *Advanced Powder Technology* **2009**, 20, 283.
- (40) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chemical Reviews* **2004**, 104, 3893.
- (41) Rao, C. N. R.; Matte, H. S. S. R.; Voggu, R.; Govindaraj, A. *Dalton Transactions* **2012**, 41, 5089.
- (42) Abdesslem, M.; Schoeffel, M.; Maurin, I.; Ramodiharilafy, R.; Autret, G.; Clement, O.; Tharaux, P. L.; Boilot, J. P.; Gacoin, T.; Bouzigues, C.; Alexandrou, A. *Acs Nano* **2014**, 8, 11126.
- (43) Hemmer, E.; Vetrone, F.; Soga, K. *Mrs Bulletin* **2014**, 39, 960.
- (44) Zhang, Y.; Wei, W.; Das, G. K.; Tan, T. T. Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2014**, 20, 71.
- (45) Yuvaraj, S.; Selvan, R. K.; Kumar, V. B.; Perelshtein, I.; Gedanken, A.; Isakkimuthu, S.; Arumugam, S. *Ultrasonics Sonochemistry* **2014**, 21, 599.
- (46) Okte, A. N. *Applied Catalysis A-General* **2014**, 475, 27.
- (47) Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chemical Reviews* **2004**, 104, 293.
- (48) Abou El-Nour, K. M. M.; Eftaiha, A.; Al-Warthan, A.; Ammar, R. A. A. *Arabian Journal of Chemistry* **2010**, 3, 135.
- (49) Stepanov, A. L.; Golubev, A. N.; Nikitin, S. I.; Osin, Y. N. *Reviews on Advanced Materials Science* **2014**, 38, 160.
- (50) Cookson, J. *Platinum Metals Review* **2012**, 56, 83.
- (51) Carroll, K. J.; Reveles, J. U.; Shultz, M. D.; Khanna, S. N.; Carpenter, E. E. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 2656.
- (52) Cheng, Z. P.; Zhong, H.; Xu, J. M.; Chu, X. Z.; Song, Y. Z.; Xu, M.; Huang, H. *Materials Letters* **2011**, 65, 3005.
- (53) Sidhaye, D. S.; Bala, T.; Srinath, S.; Srikanth, H.; Poddar, P.; Sastry, M.; Prasad, B. L. V. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 3426.
- (54) Peng, S.; Wang, C.; Xie, J.; Sun, S. H. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 10676.
- (55) Kamal, S. S. K.; Sahoo, P. K.; Premkumar, M.; Rao, N. V. R.; Kumar, T. J.; Sreedhar, B.; Singh, A. K.; Ram, S.; Sekhar, K. C. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 474, 214.
- (56) Toshima, N.; Yonezawa, T. *New Journal of Chemistry* **1998**, 22, 1179.
- (57) Li, Y.; Zhang, X. L.; Qiu, R.; Kang, Y. S. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 313, 621.
- (58) Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 845.
- (59) Frey, N. A.; Peng, S.; Cheng, K.; Sun, S. H. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 2532.
- (60) Johnson, B. F. G. *Topics in Catalysis* **2003**, 24, 147.
- (61) Bauer, J. C.; Chen, X.; Liu, Q. S.; Phan, T. H.; Schaak, R. E. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 275.
- (62) Toshima, N. *Macromolecular Symposia* **2008**, 270, 27.
- (63) Koch, C. C.; Whittenberger, J. D. *Intermetallics* **1996**, 4, 339.
- (64) Wang, Y. P.; Li, Y.; Rong, C. B.; Liu, J. P. *Nanotechnology* **2007**, 18.
- (65) Yadav, T. P.; Yadav, R. M.; Singh, D. P. *Nanoscience and Nanotechnology* **2012**, 2, 22.
- (66) Ding, C.; Chen, J. H.; Yan, H. G.; Chen, Z. H. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2007**, 444, 1.

- (67) Zheng, L. Y.; Cui, B. Z.; Zhao, L. X.; Li, W. F.; Hadjipanayis, G. C. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 539, 69.
- (68) Semaltianos, N. G. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **2010**, 35, 105.
- (69) Chen, F.; Chen, M.; Yang, C.; Liu, J.; Luo, N. Q.; Yang, G. W.; Chen, D. H.; Li, L. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17, 1189.
- (70) Das S., K.; Marcili, E. In *Nanotechnology and Nanomaterials*; InTech: 2011, p 253.
- (71) Gul, I. H.; Ahmed, W.; Maqsood, A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2008**, 320, 270.
- (72) Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1025.
- (73) Zhang, T. R.; Ge, J. P.; Hu, Y. P.; Yin, Y. D. *Nano Letters* **2007**, 7, 3203.
- (74) Chen, J. Y.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, 2589.
- (75) Matsushita, T.; Iwamoto, T.; Inokuchi, M.; Toshima, N. *Nanotechnology* **2010**, 21.
- (76) Schlapbach, L. In *Topics in Applied Physics: Hydrogen in Intermetallic Compounds II*; Springer-Verlang: 1992; Vol. 67.
- (77) Schlapbach, L.; Flanagan, T. B.; Oates, W. A. In *Topics in Applied Physics: Hydrogen in Intermetallic Compounds I*; Springer-Verlang: 1988; Vol. 63.
- (78) Tian, J. J.; Zhang, S. G.; Qu, X. H.; Pan, D. A.; Zhang, M. X. *Materials Letters* **2012**, 68, 212.
- (79) Liu, C. T.; Stringer, J.; Mundy, J. N.; Horton, L. L.; Angelini, P. *Intermetallics* **1997**, 5, 579.
- (80) Muralidhar, G.; Massoth, F. E.; Shabtai, J. *Journal of Catalysis* **1984**, 85, 44.
- (81) Stoloff, N. S.; Liu, C. T.; Deevi, S. C. *Intermetallics* **2000**, 8, 1313.
- (82) Cahn, R. W. *Contemporary Physics* **2001**, 42, 365.
- (83) Cinca, N.; Lima, C. R. C.; Guilemany, J. M. *Journal of Materials Research and Technology* **2013**, 2, 75.
- (84) Liu, C. T. *Materials Chemistry and Physics* **1995**, 42, 77.
- (85) Lopez, M. F.; Escudero, M. L. *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 671.
- (86) Veys-Renau, D.; Guessoum, K.; Rocca, E.; David, N.; Belhamel, K. *Corrosion Science* **2013**, 77, 342.
- (87) Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, 287, 1989.
- (88) Sun, S. H.; Anders, S.; Thomson, T.; Baglin, J. E. E.; Toney, M. F.; Hamann, H. F.; Murray, C. B.; Terris, B. D. *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 5419.
- (89) Paduani, C. *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, 6251.
- (90) Chelvane, J. A.; Kasiviswanathan, S.; Rao, M. V.; Markandeyulu, G. *Bulletin of Materials Science* **2004**, 27, 169.
- (91) Sorescu, M.; Diamandescu, L.; Vaeleanu, M. *Intermetallics* **2006**, 14, 332.
- (92) Saravanan, P.; Ramana, G. V.; Rao, K. S.; Sreedhar, B.; Vinod, V. T. P.; Chandrasekaran, V. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2011**, 323, 2083.
- (93) Buschow, K. H. J. *Reports on Progress in Physics* **1977**, 40, 1179.
- (94) Onuki, Y.; Ukon, I.; Yun, S. W.; Umehara, I.; Satoh, K.; Fukuhara, T.; Sato, H.; Takayanagi, S.; Shikama, M.; Ochiai, A. *Journal of the Physical Society of Japan* **1992**, 61, 293.
- (95) Pagare, G.; Devi, H.; Chouhan, S. S.; Sanyal, S. P. *Computational Materials Science* **2014**, 92, 178.
- (96) Fukuoka, H.; Suekuni, K.; Onimaru, T.; Inumaru, K. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 3901.
- (97) Cava, R. J.; Takagi, H.; Zandbergen, H. W.; Krajewski, J. J.; Peck, W. F.; Siegrist, T.; Batlogg, B.; Vandover, R. B.; Felder, R. J.; Mizuhashi, K.; Lee, J. O.; Eisaki, H.; Uchida, S. *Nature* **1994**, 367, 252.
- (98) Pukazhselvan, D.; Kumar, V.; Singh, S. K. *Nano Energy* **2012**, 1, 566.
- (99) Paulboncour, V.; Percheronguegan, A.; Achard, J. C.; Barrault, J.; Jehanno, G. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **1991**, 28, 449.
- (100) Casado-Rivera, E.; Volpe, D. J.; Alden, L.; Lind, C.; Downie, C.; Vazquez-Alvarez, T.; Angelo, A. C. D.; DiSalvo, F. J.; Abruna, H. D. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 4043.
- (101) Dai, L.; Wang, S.; Li, Y. H.; Wang, L.; Shao, G. J. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2012**, 22, 2007.
- (102) Zhao, B. J.; Wang, L.; Dai, L.; Cui, G. G.; Zhou, H. Z.; Kumar, R. V. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 468, 379.
- (103) Zhang, Y.; Yin, H. Y.; Zhang, S. D.; Tang, D. Y.; Yuan, Z. W.; Yan, T. H.; Zheng, W. F.; Wang, D. H. *Journal of Rare Earths* **2012**, 30, 923.
- (104) Yasuda, N.; Tsuchiya, T.; Sasaki, S.; Okinaka, N.; Akiyama, T. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36, 8604.
- (105) Guo, G. S.; Wang, G. T.; Sui, Z. T. *Journal of Materials Science & Technology* **2004**, 20, 68.

- (106) Belener, K. L. A.; Kohlmann, H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, 370, 134.
- (107) Talaganis, B. A.; Esquivel, M. R.; Meyer, G. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36, 11961.
- (108) Isogai, K.; Matsuura, M.; Tezuka, N.; Sugimoto, S. *Materials Transactions* **2013**, 54, 1673.
- (109) Shao, H. Y.; Wang, Y. T.; Xu, H. R.; Li, X. G. *Journal of Solid State Chemistry* **2005**, 178, 2211.
- (110) He, S. H.; Jing, Y.; Wang, J. P. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113.
- (111) Aloui, L.; Duguet, T.; Haidara, F.; Record, M. C.; Samelor, D.; Senocq, F.; Mangelinck, D.; Vahlas, C. *Applied Surface Science* **2012**, 258, 6425.
- (112) Gao, X. B.; Yu, J.; Li, N.; Yin, H. Y.; Yang, J. H. *Chinese Chemical Letters* **2007**, 18, 1289.
- (113) Ascencio, J. A.; Mejia, Y.; Liu, H. B.; Angeles, C.; Canizal, G. *Langmuir* **2003**, 19, 5882.
- (114) Ascencio, J. A.; Rincon, A. C.; Canizal, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 8806.
- (115) Ascencio, J. A.; Rodriguez-Monroy, A. C.; Liu, H. B.; Canizal, G. *Chemistry Letters* **2004**, 33, 1056.
- (116) Perdigon-Lagunes, P.; Ascencio, J. A.; Agarwal, V. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2014**, 117, 2265.
- (117) Saravanan, P.; Rao, K. S.; Mishra, D.; Perumal, A.; Chandrasekaran, V. *Advanced Science Letters* **2010**, 3, 49.
- (118) Hou, Y. L.; Xu, Z. C.; Peng, S.; Rong, C. B.; Liu, J. P.; Sun, S. H. *Advanced Materials* **2007**, 19, 3349.
- (119) Semagina, N.; Kiwi-Minsker, L. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2009**, 51, 147.
- (120) Gu, H. W.; Xu, B.; Rao, J. C.; Zheng, R. K.; Zhang, X. X.; Fung, K. K.; Wong, C. Y. C. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 7589.
- (121) Chinnasamy, C. N.; Huang, J. Y.; Lewis, L. H.; Latha, B.; Vittoria, C.; Harris, V. G. *Applied Physics Letters* **2008**, 93.
- (122) Nelson, J. A.; Bennett, L. H.; Wagner, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 2979.
- (123) Nelson, J. A.; Bennett, L. H.; Wagner, M. J. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, 857.
- (124) Bhattacharya, D.; Gupta, R. K. *Critical Reviews in Biotechnology* **2005**, 25, 199.
- (125) Mohanpuria, P.; Rana, N. K.; Yadav, S. K. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, 10, 507.
- (126) Iravani, S. *Green Chemistry* **2011**, 13, 2638.
- (127) Kharissova, O. V.; Dias, H. V. R.; Kharisov, B. I.; Perez, B. O.; Perez, V. M. J. *Trends in Biotechnology* **2013**, 31, 240.
- (128) Mittal, A. K.; Chisti, Y.; Banerjee, U. C. *Biotechnology Advances* **2013**, 31, 346.
- (129) Kavitha, K. S.; Baker, S.; Rakshith, D.; Kavitha, H. U.; Yashwantha, R. H. C.; Harini, B. P.; Satish, S. *International Research Journal of Biological Sciences* **2013**, 2, 66.
- (130) Herrera-Becerra, R.; Rius, J. L.; Zorrilla, C. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2010**, 100, 453.
- (131) Hagerman, A. E.; Riedl, K. M.; Jones, G. A.; Sovik, K. N.; Ritchard, N. T.; Hartzfeld, P. W.; Riechel, T. L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1998**, 46, 1887.
- (132) Gulcin, I.; Huyut, Z.; Elmastas, M.; Aboul-Enein, H. Y. *Arabian Journal of Chemistry* **2010**, 3, 43.
- (133) McDonald, M.; Mila, I.; Scalbert, A. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1996**, 44, 599.
- (134) Tian, X. L.; Wang, W. H.; Cao, G. Y. *Materials Letters* **2007**, 61, 130.
- (135) Cruz, B. H.; Diaz-Cruz, J. M.; Arino, C.; Esteban, M. *Electroanalysis* **2000**, 12, 1130.
- (136) Bors, W.; Foo, L. Y.; Hertkorn, N.; Michel, C.; Stettmaier, K. *Antioxidants & Redox Signaling* **2001**, 3, 995.
- (137) Martinez-Castanon, G. A.; Nino-Martinez, N.; Martinez-Gutierrez, F.; Martinez-Mendoza, J. R.; Ruiz, F. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, 10, 1343.
- (138) Liu, J. C.; Qin, G. W.; Raveendran, P.; Kushima, Y. *Chemistry-A European Journal* **2006**, 12, 2132.
- (139) Ahmad, T. *Journal of Nanotechnology* **2014**, 2014, 1.
- (140) Raffi, M.; Rumaiz, A. K.; Hasan, M. M.; Shah, S. I. *Journal of Materials Research* **2007**, 22, 3378.
- (141) Aromal, S. A.; Philip, D. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2012**, 44, 1692.
- (142) Huang, Y. P.; Xu, S. K.; Wang, W. X.; Yuan, J. P. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 23, 1683.

- (143) Kumari, M. M.; Aromal, S. A.; Philip, D. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, *103*, 130.
- (144) Wang, W. X.; Chen, Q. F.; Jiang, C.; Yang, D. Z.; Liu, X. M.; Xu, S. K. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *301*, 73.
- (145) Philip, D. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, *71*, 80.
- (146) Tian, X. L.; Li, J.; Pan, S. L. *Journal of Nanoparticle Research* **2009**, *11*, 1839.
- (147) Sivaraman, S. K.; Elango, I.; Kumar, S.; Santhanam, V. *Current Science* **2009**, *97*, 1055.
- (148) Bulut, E.; Ozacar, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 5686.
- (149) Yi, Z.; Li, X. B.; Xu, X. B.; Luo, B. C.; Luo, J. S.; Wu, W. D.; Yi, Y. G.; Tang, Y. J. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *392*, 131.
- (150) Dutta, A.; Dolui, S. K. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 6889.
- (151) Canizal, G.; Schabes-Retchkiman, P. S.; Pal, U.; Liu, H. B.; Ascencio, J. A. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *97*, 321.
- (152) Guin, D.; Manorama, S. V. *Materials Letters* **2008**, *62*, 3139.
- (153) Canizal, G.; Ascencio, J. A.; Gardea-Torresday, J.; Yacaman, M. J. *Journal of Nanoparticle Research* **2001**, *3*, 475.
- (154) Schabes-Retchkiman, P. S.; Canizal, G.; Herrera-Becerra, R.; Zorrilla, C.; Liu, H. B.; Ascencio, J. A. *Optical Materials* **2006**, *29*, 95.
- (155) Gardea-Torresday, J. L.; Tiemann, K. J.; Gamez, G.; Dokken, K.; Tehuacanero, S.; Jose-Yacaman, M. *Journal of Nanoparticle Research* **1999**, *1*, 397.
- (156) Fievet, F.; Figlarz, M.; Lagier, J. P.; B22F-009/20; C22B-003/00; B22F-009/24 ed. France, 1984; Vol. FR2537898-A1.
- (157) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M. *Solid State Ionics* **1989**, *32-3*, 198.
- (158) Viau, G.; Fievet-Vincent, F.; Fievet, F. *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 259.
- (159) Toneguzzo, P.; Viau, G.; Acher, O.; Fievet-Vincent, F.; Fievet, F. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 1032.
- (160) Fievet, F.; Lagier, J. P.; Figlarz, M. *Mrs Bulletin* **1989**, *14*, 29.
- (161) Bonet, F.; Delmas, V.; Grugeon, S.; Urbina, R. H.; Silvert, P. Y.; Tekaia-Elhsissen, K. *Nanostructured Materials* **1999**, *11*, 1277.
- (162) Kurihara, L. K.; Chow, G. M.; Schoen, P. E. *Nanostructured Materials* **1995**, *5*, 607.
- (163) Wiley, B.; Sun, Y. G.; Chen, J. Y.; Cang, H.; Li, Z. Y.; Li, X. D.; Xia, Y. N. *Mrs Bulletin* **2005**, *30*, 356.
- (164) Wang, Y. L.; Jiang, X. C.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 8631.
- (165) Wang, Y. L.; Herricks, T.; Xia, Y. N. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1163.
- (166) Wang, Y. L.; Xia, Y. N. *Nano Letters* **2004**, *4*, 2047.
- (167) Hou, Y. L.; Kondoh, H.; Kogure, T.; Ohta, T. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 5149.
- (168) Puentes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. *Science* **2001**, *291*, 2115.
- (169) Cable, R. E.; Schaak, R. E. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4098.
- (170) Kumar, L. H.; Viswanathan, B.; Murthy, S. S. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *461*, 72.
- (171) Vasquez, Y.; Luo, Z. P.; Schaak, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11866.
- (172) Schaefer, Z. L.; Vaughn, D. D.; Schaak, R. E. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *490*, 98.
- (173) Zhang, H. W.; Peng, S.; Rong, C. B.; Liu, J. P.; Zhang, Y.; Kramer, M. J.; Sun, S. H. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 16873.
- (174) Walton, R. I. *Chemical Society Reviews* **2002**, *31*, 230.
- (175) Demazeau, G. *High Pressure Research* **2008**, *28*, 483.
- (176) Xie, J.; Zhao, X. B.; Cao, G. S.; Tu, J. P. *Journal of Power Sources* **2007**, *164*, 386.
- (177) Reneker, D. H.; Chun, I. *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216.
- (178) Fong, H.; Liu, W. D.; Wang, C. S.; Vaia, R. A. *Polymer* **2002**, *43*, 775.
- (179) Chronakis, I. S. In *Micro-manufacturing Engineering and Technology*; Quin, Y., Ed.; Elsevier: Oxford, 2010, p 264.
- (180) Subbiah, T.; Bhat, G. S.; Tock, R. W.; Pararneswaran, S.; Ramkumar, S. S. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *96*, 557.
- (181) Li, D.; Xia, Y. N. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1151.
- (182) Baumgart, P. *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, *36*, 71.
- (183) Vonnegut, B.; Neubauer, R. L. *Journal of Colloid Science* **1952**, *7*, 616.

- (184) Li, D.; McCann, J. T.; Xia, Y. N. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 1861.
- (185) Li, J. Y.; Dai, H.; Zhong, X. H.; Zhang, Y. F.; Cao, X. Q. *Advanced Engineering Materials* **2007**, *9*, 205.
- (186) Dong, X.; Wang, J.; Cui, Q.; Yu, W. *Modern Applied Science* **2009**, *3*, 75.
- (187) Panda, P. K. *Ceramics International* **2013**, *39*, 4523.
- (188) Pierre, A. C. *Introduction to the sol-gel process*; Klumer Academic Publishers: Boston, 1998.
- (189) Niederberger, M.; Pinna, N. In *Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry* Springer: 2009.
- (190) Pechini, M. P. US, 1967; Vol. US3330697.
- (191) Silva, J.; Reyes, A.; Esparza, H.; Camacho, H.; Fuentes, L. *Integrated Ferroelectrics* **2011**, *126*, 47.
- (192) Lessing, P. A. *American Ceramic Society Bulletin* **1989**, *68*, 1002.
- (193) Kakihana, M.; Yoshimura, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1999**, *72*, 1427.
- (194) Kakihana, M. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1996**, *6*, 7.
- (195) Wei, J.; Xue, D. S. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 3368.
- (196) Fernandes, J. D. G.; Melo, D. M. A.; Zinner, L. B.; Salustiano, C. M.; Silva, Z. R.; Martinelli, A. E.; Cerqueira, M.; Junior, C. A.; Longo, E.; Bernardi, M. I. B. *Materials Letters* **2002**, *53*, 122.
- (197) Rida, K.; Pena, M. A.; Sastre, E.; Martinez-Arias, A. *Journal of Rare Earths* **2012**, *30*, 210.
- (198) Worayingyong, A.; Kangvansura, P.; Ausadasuk, S.; Praserttham, P. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *315*, 217.
- (199) Sathyamoorthy, B.; Gazzali, P. M. M.; Murugesan, C.; Chandrasekaran, G. *Materials Research Bulletin* **2014**, *53*, 169.
- (200) Predoana, L.; Jitianu, A.; Malic, B.; Zaharescu, M. *Journal of the American Ceramic Society* **2012**, *95*, 1068.
- (201) Predoana, L.; Malic, B.; Crisan, D.; Dragan, N.; Anastasescu, M.; Calderon-Moreno, J.; Scurtu, R.; Zaharescu, M. *Ceramics International* **2012**, *38*, 5433.
- (202) Cioatera, N.; Parvulescu, V.; Rolle, A.; Vannier, R. N. *Ceramics International* **2012**, *38*, 5461.
- (203) Nishimura, T.; Hosokawa, S.; Masuda, Y.; Wada, K.; Inoue, M. *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, *197*, 402.
- (204) Petrov, D.; Angelov, B. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2010**, *53*, 227.
- (205) Medvedev, D.; Murashkina, A.; Pikalova, E.; Demin, A.; Podias, A.; Tsiakaras, P. *Progress in Materials Science* **2014**, *60*, 72.
- (206) Deheri, P. K.; Swaminathan, V.; Bhame, S. D.; Liu, Z. W.; Ramanujan, R. V. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6509.
- (207) Vanmal, H. H.; Buschow, K. H. J.; Miedema, A. R. *Journal of the Less-Common Metals* **1974**, *35*, 65.
- (208) Wang, C. S.; Marrero-Rivera, M.; Serafini, D. A.; Baricuatro, J. H.; Soriaga, M. R.; Srinivasan, S. *International Journal of Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 603.
- (209) Klyamkin, S. N.; Zakharkina, N. S.; Tsihotskaya, A. A. *Journal of Alloys and Compounds* **2005**, *398*, 145.
- (210) Wang, X. H.; Wang, C. Y.; Chen, C. P.; Wang, Q. D. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *420*, 107.
- (211) Liu, Y. F.; Pan, H. G.; Gao, M. X.; Wang, Q. D. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 4743.
- (212) Liu, T.; Chen, C. G.; Qin, C. G.; Li, X. G. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 18273.
- (213) Dantzer, P. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2002**, *329*, 313.
- (214) Lota, G.; Sierczynska, A.; Acznik, I.; Lota, K. *International Journal of Electrochemical Science* **2014**, *9*, 659.
- (215) Buschow, K. H. J. In *Handbook of Rare Earths*; Gschneidne Jr., K. A., Eyring, L., Eds.; Elsevier: 1984; Vol. 6.
- (216) Santos, D. M. F.; Saturnino, P. G.; Maccio, D.; Saccone, A.; Sequeira, C. A. C. *Catalysis Today* **2011**, *170*, 134.
- (217) Lux, K. W.; Cairns, E. J. *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153*, A1139.
- (218) Lux, K. W.; Cairns, E. J. *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *153*, A1132.
- (219) <http://www.jobsinfuelcells.com/fctypes.htm> 2015-03-01.
- (220) Vanvucht, J. H.; Kuijpers, F. A.; Bruning, H. C. A. *Philips Research Reports* **1970**, *25*, 133.
- (221) Bittner, H. F.; Badcock, C. C. *Journal of the Electrochemical Society* **1983**, *130*, C193.

- (222) Okada, M.; Kuriwa, T.; Kamegawa, A.; Takamura, H. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2002**, 329, 305.
- (223) Sakai, N.; Yamaji, K.; Horita, T.; Xiong, Y.; Yokokawa, H. *Handbook Phys Chem Rare Earths - Rare-earth materials for solid oxide fuel cells (SOFC)*, 2005; Vol. 35.
- (224) Sandrock, G.; Suda, S.; Scapbach, L. In *Topics in Applied Physics*; Scapbach, L., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1992; Vol. 67, p 197.
- (225) Baglin, E. G.; Atkinson, G. B.; Nicks, L. J. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1981**, 20, 87.
- (226) K.Soga; Imamura, H.; Ikeda, S. *Journal of Physical Chemistry* **1977**, 81, 1762.
- (227) Wallace, W. E.; Karlicek, R. F.; Imamura, H.; Moldovan, A. G. In *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 1979, p 234.
- (228) Luengo, C. A.; Cabrera, A. L.; Mackay, H. B.; Maple, M. B. *Journal of Catalysis* **1977**, 47, 1.
- (229) Imamura, H.; Wallace, W. E. *Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83, 2009.
- (230) Elattar, A.; Takeshita, T.; Wallace, W. E.; Craig, R. S. *Science* **1977**, 196, 1093.
- (231) Elattar, A.; Coon, V. T.; Takeshita, T.; Wallace, W. E.; Craig, R. S. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1977**, 173, 140.
- (232) Imamoto, T.; Mita, T.; Yokoyama, M. *Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 5695.
- (233) Barrault, J.; Duprez, D.; Guilleminot, A.; Percheronguegan, A.; Achard, J. C. *Applied Catalysis* **1983**, 5, 99.
- (234) Barrault, J.; Duprez, D.; Percheronguegan, A.; Achard, J. C. *Journal of the Less-Common Metals* **1983**, 89, 537.
- (235) Imamura, H.; Kato, Y.; Tsuchiya, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1984**, 57, 2309.
- (236) Imamura, H.; Kasahara, S.; Takada, T.; Tsuchiya, S. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1988**, 84, 765.
- (237) Imamura, H.; Nukui, K.; Yamada, K.; Tsuchiya, S.; Sakai, T. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **1987**, 83, 743.
- (238) Imamura, H.; Takada, T.; Kasahara, S.; Tsuchiya, S. *Applied Catalysis* **1990**, 58, 165.
- (239) Ballivet-Tkatchenko, D.; Branco, J.; Dematos, A. P. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 5481.
- (240) Imamura, H.; Hiranaka, S.; Sakata, Y.; Tsuchiya, S. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1992**, 88, 1577.
- (241) Soga, K.; Imamura, H.; Ikeda, S. *Journal of Catalysis* **1979**, 56, 119.
- (242) Imamura, H.; Wallace, W. E. *Journal of Physical Chemistry* **1980**, 84, 3145.
- (243) Imamura, H.; Takahashi, T.; Tsuchiya, S. *Journal of Catalysis* **1982**, 77, 289.
- (244) Imamura, H.; Tsuchiya, S. *Journal of Catalysis* **1981**, 72, 383.
- (245) Imamura, H.; Tsuchiya, S. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1981**, 567.
- (246) Sim, K. S.; Hilaire, L.; Lenormand, F.; Touroude, R.; Paulboncour, V.; Percheronguegan, A. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1991**, 87, 1453.
- (247) Sim, K. S.; Hilaire, L.; Le Normand, F.; Touroude, R.; Paul-Boncour, V. In *Structure and Reactivity of surfaces* Morterra, C., Zecchina, A., Costa, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1989, p 863.
- (248) Branco, J. B.; Gasche, T. A.; Goncalves, A. P.; de Matos, A. P. *Journal of Alloys and Compounds* **2001**, 323, 610.
- (249) Branco, J. B.; Goncalves, A. P.; de Mato, A. P. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 465, 361.
- (250) Chang, J. C.; Chou, T. C. *Applied Catalysis A-General* **1997**, 156, 193.
- (251) Branco, J. B.; Ballivet-Tkatchenko, D.; de Matos, A. P. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 15084.
- (252) Haber, F.; Rossignol, R. L. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie* **1913**, 19, 53.
- (253) Haber, F. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie* **1910**, 16, 244.
- (254) Haber, F.; van Oordt, G. *Zeitschrift Fur Anorganische Chemie* **1905**, 44, 341.
- (255) Takeshita, T.; Wallace, W. E.; Craig, R. S. *Journal of Catalysis* **1976**, 44, 236.
- (256) Wallace, W. E. *Chemtech* **1982**, 12, 752.
- (257) Walker, A. P.; Rayment, T.; Lambert, R. M. *Journal of Catalysis* **1989**, 117, 102.
- (258) Wallace, W. E.; France, J.; Shamsi, A. In *The Rare Earths in Modern Science and Technology*; McCarthy, G. J., Rhyne, J. J., Silber, H. B., Eds.; Plenum Press: New York

London, 1982; Vol. 3, p 561.

- (259) Owen, G.; Hawkes, C. M.; Lloyd, D.; Jennings, J. R.; Lambert, R. M.; Nix, R. M. *Applied Catalysis* **1987**, *33*, 405.
- (260) Nix, R. M.; Rayment, T.; Lambert, R. M.; Jennings, J. R.; Owen, G. *Journal of Catalysis* **1987**, *106*, 216.
- (261) Coon, V. T.; Takeshita, T.; Wallace, W. E.; Craig, R. S. *Journal of Physical Chemistry* **1976**, *80*, 1878.
- (262) Branco, J. B.; Dias, C. J.; Goncalves, A. P. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *478*, 687.
- (263) Ferreira, A. C.; Ferrara, A. M.; do Rego, A. M. B.; Goncalves, A. P.; Correia, M. R.; Gasche, T. A.; Branco, J. B. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *489*, 316.
- (264) Ferreira, A. C.; Ferrara, A. M.; do Rego, A. M. B.; Goncalves, A. P.; Girao, A. V.; Correia, R.; Gasche, T. A.; Branco, J. B. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* **2010**, *320*, 47.
- (265) Branco, J. B.; Ferreira, A. C.; do Rego, A. M. B.; Ferrara, A. M.; Almeida-Gaschet, T. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2482.
- (266) Branco, J. B.; Ballivet-Tkatchenko, D.; de Matos, A. P. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *464*, 399.
- (267) Figueiredo, J. L.; Ramôa Ribeiro, F. *Catálise Heterogénea*; Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- (268) Ulla, M. A.; Lombardo, E. A. In *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneidne Jr., K. A., Eyring, L., Eds.; Elsevier: 2000; Vol. 183.
- (269) Branco, J. B.; Ferreira, A. C.; Gasche, T. A.; Pimenta, G.; Leal, J. P. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2014**, *356*, 3048.
- (270) Branco, J. B.; Ferreira, A. C.; do Rego, A. M. B.; Ferrara, A. M.; Almeida Gasche, T. *Acs Catalysis* **2012**, *2*, 2482.
- (271) Choudhary, V. R.; Rajput, A. M.; Prabhakar, B.; Mamman, A. S. *Fuel* **1998**, *77*, 1803.
- (272) Zhu, T. L.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Applied Catalysis A-General* **2001**, *208*, 403.
- (273) Sinquin, G.; Hindermann, J. P.; Petit, C.; Kiennemann, A. *Catalysis Today* **1999**, *54*, 107.
- (274) Laosiripojana, N.; Assabumrungrat, S. *Applied Catalysis B-Environmental* **2006**, *66*, 29.
- (275) (2015-03-16), h. w. o. g.-g. c.-d.-s. 2015-03-16.
- (276) <http://epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/n2o.html> and ref. cited therein 2013-03-13.
- (277) http://ec.europa.eu/environment/enveco/climate_change/pdf/nitrous_oxide_emissions.pdf 2013-03-10.
- (278) <http://pollution.unibuc.ro/?substance=3> 2015.
- (279) Holmen, A. *Catalysis Today* **2009**, *142*, 2.
- (280) Enger, B. C.; Lodeng, R.; Holmen, A. *Applied Catalysis A-General* **2008**, *346*, 1.
- (281) Hickman, D. A.; Schmidt, L. D. *Science* **1993**, *259*, 343.
- (282) Dissanayake, D.; Rosynek, M. P.; Kharas, K. C. C.; Lunsford, J. H. *Journal of Catalysis* **1991**, *132*, 117.
- (283) York, A. P. E.; Xiao, T. C.; Green, M. L. H. *Topics in Catalysis* **2003**, *22*, 345.
- (284) Freni, S.; Calogero, G.; Cavallaro, S. *Journal of Power Sources* **2000**, *87*, 28.
- (285) Asencios, Y. J. O.; Nascente, P. A. P.; Assaf, E. M. *Fuel* **2012**, *97*, 630.
- (286) Tang, P.; Zhu, Q. J.; Wu, Z. X.; Ma, D. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 2580.
- (287) Liu, C. J.; Ye, J. Y.; Jiang, J. J.; Pan, Y. X. *Chemcatchem* **2011**, *3*, 529.
- (288) Bradford, M. C. J.; Vannice, M. A. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1999**, *41*, 1.
- (289) Tijm, P. J. A.; Waller, F. J.; Brown, D. M. *Applied Catalysis A-General* **2001**, *221*, 275.
- (290) Van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1999**, *41*, 255.
- (291) Rhodes, M. D.; Bell, A. T. *Journal of Catalysis* **2005**, *233*, 198.
- (292) Chanchlani, K. G.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L. *Journal of Catalysis* **1992**, *136*, 59.
- (293) Klier, K.; Chatikavani, V.; Herman, R. G.; Simmons, G. W. *Journal of Catalysis* **1982**, *74*, 343.
- (294) Pompeo, F.; Nichio, N. N.; Ferretti, O. A.; Resasco, D. *International Journal of Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 1399.
- (295) Ruckenstein, E.; Wang, H. Y. *Journal of Catalysis* **1999**, *187*, 151.
- (296) Tsang, S. C.; Claridge, J. B.; Green, M. L. H. *Catalysis Today* **1995**, *23*, 3.
- (297) Neumann, B.; Jacob, K. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie* **1924**, *30*, 557.
- (298) Choudhary, V. R.; Mamman, A. S. *Fuel Processing Technology* **1999**, *60*, 203.
- (299) Elmasides, C.; Kondarides, D. I.; Neophytides, S. G.; Verykios, X. E. *Journal of Catalysis* **2001**, *198*, 195.

- (300) Liander, H. *Transactions of the Faraday Society* **1929**, 25, 462.
- (301) Padovani, C.; Franchetti, P. *Giornale di chimica industriale ed applicata* **1933**, 15, 429.
- (302) Prettre, M.; Eichner, C.; Perrin, M. *Transactions of the Faraday Society* **1946**, 42, 335.
- (303) Vernon, P. D. F.; Green, M. L. H.; Cheetham, A. K.; Ashcroft, A. T. *Catalysis Letters* **1990**, 6, 181.
- (304) Hickman, D. A.; Schmidt, L. D. *Journal of Catalysis* **1992**, 138, 267.
- (305) Choudhary, V. R.; Mamman, A. S.; Sansare, S. D. *Angewandte Chemie-International Edition* **1992**, 31, 1189.
- (306) Rostrup-Nielsen, J. R. *Catalysis Today* **2002**, 71, 243.
- (307) Xu, B. Q.; Sachtler, W. M. H. *Journal of Catalysis* **1998**, 180, 194.
- (308) Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 12932.
- (309) Bharadwaj, S. S.; Schmidt, L. D. *Fuel Processing Technology* **1995**, 42, 109.
- (310) Rostrup-Nielsen, J. R.; Nielsen, R. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2004**, 46, 247.
- (311) Choudhary, V. R.; Mamman, A. S. *Applied Energy* **2000**, 66, 161.
- (312) Song, Y. Q.; He, D. H.; Xu, B. Q. *Applied Catalysis A-General* **2008**, 337, 19.
- (313) Enger, B. C.; Lodeng, R.; Holmen, A. *Journal of Catalysis* **2009**, 262, 188.
- (314) Eriksson, S.; Rojas, S.; Boutonnet, M.; Fierro, J. L. G. *Applied Catalysis A-General* **2007**, 326, 8.
- (315) Choudhary, V. R.; Rajput, A. M.; Prabhakar, B. *Journal of Catalysis* **1993**, 139, 326.
- (316) Miao, Q.; Xiong, G. X.; Sheng, S. S.; Cui, W.; Xu, L.; Guo, X. X. *Applied Catalysis A-General* **1997**, 154, 17.
- (317) Cao, L.; Chen, Y.; Li, W. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1997**, 107, 467.
- (318) Yan, Q. G.; Yu, Z. L. *Journal of Natural Gas Chemistry* **1997**, 6, 93.
- (319) Xu, L. L.; Miao, Z. C.; Song, H. L.; Chou, L. J. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39, 3253.
- (320) Ozdemir, H.; Oksuzomer, M. A. F.; Gurkaynak, M. A. *Fuel* **2014**, 116, 63.
- (321) Jin, R. C.; Chen, Y. X.; Li, W. Z.; Cui, W.; Ji, Y. Y.; Yu, C. Y.; Jiang, Y. *Applied Catalysis A-General* **2000**, 201, 71.
- (322) Ruckenstein, E.; Hul, Y. H. *Applied Catalysis A-General* **1999**, 183, 85.
- (323) Ruckenstein, E.; Hu, Y. H. *Catalysis Letters* **1998**, 51, 183.
- (324) Tang, S.; Lin, J.; Tan, K. L. *Catalysis Letters* **1998**, 51, 169.
- (325) Meshkani, F.; Rezaei, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35, 10295.
- (326) Wang, Y. H.; Liu, H. M.; Xu, B. Q. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2009**, 299, 44.
- (327) Meshkani, F.; Rezaei, M.; Andache, M. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, 1251.
- (328) Alipour, Z.; Rezaei, M.; Meshkani, F. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, 2858.
- (329) Choudhary, V. R.; Rajput, A. M.; Prabhakar, B. *Catalysis Letters* **1992**, 15, 363.
- (330) Choudhary, V. R.; Rajput, A. M.; Rane, V. H. *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 8686.
- (331) Choudhary, V. R.; Rane, V. H.; Rajput, A. M. *Catalysis Letters* **1993**, 22, 289.
- (332) Djaidja, A.; Barama, A.; Bettahar, M. M. *Catalysis Today* **2000**, 61, 303.
- (333) Xu, S.; Yan, X. B.; Wang, X. L. *Fuel* **2006**, 85, 2243.
- (334) Claridge, J. B.; Green, M. L. H.; Tsang, S. C.; York, A. P. E.; Ashcroft, A. T.; Battle, P. D. *Catalysis Letters* **1993**, 22, 299.
- (335) Ji, Y. Y.; Li, W. Z.; Xu, H. Y.; Chen, Y. X. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2001**, 73, 27.
- (336) Pengpanich, S.; Meeyoo, V.; Rirksomboon, T. *Catalysis Today* **2004**, 93-5, 95.
- (337) Barbero, J.; Pena, M. A.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G.; Arias, P. L. *Catalysis Letters* **2003**, 87, 211.
- (338) Corthals, S.; Van Nederkassel, J.; De Winne, H.; Geboers, J.; Jacobs, P.; Sels, B. *Applied Catalysis B-Environmental* **2011**, 105, 263.
- (339) Miao, Q.; Xiong, G. X.; Li, X. S.; Sheng, S. S.; Guo, X. X. *Catalysis Letters* **1996**, 41, 165.
- (340) De Rogatis, L.; Montini, T.; Cognigni, A.; Olivi, L.; Fornasiero, P. *Catalysis Today* **2009**, 145, 176.
- (341) Chin, Y.-H.; King, D. L.; Roh, H.-S.; Wang, Y.; Heald, S. M. *Journal of Catalysis* **2006**, 244, 153.
- (342) Choudhary, V. R.; Rajput, A. M.; Mamman, A. S. *Journal of Catalysis* **1998**, 178, 576.
- (343) Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Belhekar, A. A. *Journal of Catalysis* **1996**, 163, 312.

- (344) Berrocal, G. P.; Da Silva, A. L. M.; Assaf, J. M.; Albornoz, A.; Rangel, M. D. *Catalysis Today* **2010**, *149*, 240.
- (345) Mallens, E. P. J.; Hoebink, J. H. B. J.; Marin, G. B. *Journal of Catalysis* **1997**, *167*, 43.
- (346) Hu, Y. H.; Ruckenstein, E. *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 10568.
- (347) Wang, D. Z.; Dewaele, O.; DeGroot, A. M.; Froment, G. F. *Journal of Catalysis* **1996**, *159*, 418.
- (348) Keller, G. E.; Bhasin, M. M. *Journal of Catalysis* **1982**, *73*, 9.
- (349) Hutchings, G. J.; Scurrall, M. S.; Woodhouse, J. R. *Chemical Society Reviews* **1989**, *18*, 251.
- (350) Lunsford, J. H. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, *34*, 970.
- (351) Pak, S.; Qiu, P.; Lunsford, J. H. *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 222.
- (352) Su, Y. S.; Ying, J. Y.; Green, W. H. *Journal of Catalysis* **2003**, *218*, 321.
- (353) Langfeld, K., Technische Universität Berlin (Tese de Doutorado), 2012.
- (354) Langfeld, K.; Frank, B.; Stempel, V. E.; Berger-Karin, C.; Weinberg, G.; Kondratenko, E. V.; Schomacker, R. *Applied Catalysis A-General* **2012**, *417*, 145.
- (355) Sekine, Y.; Tanaka, K.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 613.
- (356) Sinev, M. Y.; Fattakhova, Z. T.; Lomonosov, V. I.; Gordienko, Y. A. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2009**, *18*, 273.
- (357) Choudhary, V. R.; Uphade, B. S. *Catalysis Surveys from Asia* **2004**, *8*, 15.
- (358) Rane, V. H.; Chaudhari, S. T.; Choudhary, V. R. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2010**, *19*, 25.
- (359) Papa, F.; Luminata, P.; Osiceanu, P.; Birjega, R.; Akane, M.; Balint, I. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* **2011**, *346*, 46.
- (360) Ramasamy, S.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2002**, *75*, 353.
- (361) Otsuka, K.; Jinno, K.; Morikawa, A. *Journal of Catalysis* **1986**, *100*, 353.
- (362) Kus, S.; Otremba, M.; Taniewski, M. *Fuel* **2003**, *82*, 1331.
- (363) Kondratenko, E. V.; Maksimov, N. G.; Selyutin, G. E.; Anshits, A. G. *Catalysis Today* **1995**, *24*, 273.
- (364) Anshits, A. G.; Kondratenko, E. V.; Voskresenskaya, E. N.; Kurteeva, L. I.; Pavlenko, N. I. *Catalysis Today* **1998**, *46*, 211.
- (365) Kondratenko, E. V.; Pérez-Ramírez, J. *Catalysis Letters* **2003**, *91*, 211.
- (366) Levan, T.; Che, M.; Tatibouet, J. M.; Kermarec, M. *Journal of Catalysis* **1993**, *142*, 18.
- (367) Mimoun, H.; Robine, A.; Bonnaudet, S.; Cameron, C. J. *Applied Catalysis* **1990**, *58*, 269.
- (368) Lunsford, J. H.; Hinson, P. G.; Rosynek, M. P.; Shi, C. L.; Xu, M. T.; Yang, X. M. *Journal of Catalysis* **1994**, *147*, 301.
- (369) Labinger, J. A. *Fuel Processing Technology* **1995**, *42*, 325.
- (370) Sun, J.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B. *Catalysis Today* **2008**, *137*, 90.
- (371) Voskresenskaya, E. N.; Roguleva, V. G.; Anshits, A. G. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1995**, *37*, 101.
- (372) Zhang, Z.; Verykios, X. E.; Baerns, M. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1994**, *36*, 507.
- (373) Choudhary, V. R.; Rane, V. H.; Gadre, R. V. *Journal of Catalysis* **1994**, *145*, 300.
- (374) Sato, S.; Takahashi, R.; Kobune, M.; Gotoh, H. *Applied Catalysis A-General* **2009**, *356*, 57.
- (375) Lee, S. H.; Jung, D. W.; Kim, J. B.; Kim, Y. R. *Applied Catalysis A-General* **1997**, *164*, 159.
- (376) Gayko, G.; Wolf, D.; Kondratenko, E. V.; Baerns, M. *Journal of Catalysis* **1998**, *178*, 441.
- (377) Filkova, D. G.; Petrov, L. A.; Sinev, M. Y.; Tyulenin, Y. P. *Catalysis Letters* **1992**, *13*, 323.
- (378) Baidya, T.; van Vegten, N.; Jiang, Y. J.; Krumeich, F.; Baiker, A. *Applied Catalysis A-General* **2011**, *391*, 205.
- (379) Zhou, X. P.; Zhang, W. D.; Wan, H. L.; Tsai, K. *Catalysis Letters* **1993**, *21*, 113.
- (380) Dubois, J. L.; Rebours, B.; Cameron, C. J. *Applied Catalysis* **1990**, *67*, 73.
- (381) Fang, T.; Yeh, C. *Journal of Catalysis* **1981**, *69*, 227.
- (382) Xiaoping Zhou, Z. C.; Huilin Wan, Khi-rui Tsai *Journal of Natural Gas Chemistry* **1996**, *5*, 31.
- (383) Lijin Xu, F. Q.; Shaoje Lu *Journal of Natural Gas Chemistry* **1996**, *5*, 136.
- (384) Lamotte, J.; Lavalley, J. C.; Druet, E.; Freund, E. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1983**, *79*, 2219.
- (385) *The Actinide Elements*, McGraw-Hill Book Co.: New York, 1954.
- (386) Ismagilov, Z. R.; Kuntsevich, S. V.; Kuznetsov, V. V.; Shikina, N. V.; Kerzhentsev, M. A.; Rogov, V. A.; Ushakov, V. A. *Kinetics and Catalysis* **2007**, *48*, 511.

- (387) Ito, T.; Wang, J. X.; Lin, C. H.; Lunsford, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5062.
- (388) Driscoll, D. J.; Martir, W.; Wang, J. X.; Lunsford, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 58.
- (389) Labinger, J. A.; Ott, K. C. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 2682.
- (390) Lin, C. H.; Campbell, K. D.; Wang, J. X.; Lunsford, J. H. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 534.
- (391) Buyevskaya, O. V.; Rothaemel, M.; Zanthoff, H. W.; Baerns, M. *Journal of Catalysis* **1994**, *146*, 346.
- (392) Sokolovskii, V. D.; Mamedov, E. A. *Catalysis Today* **1992**, *14*, 331.
- (393) Krylov, O. V. *Catalysis Today* **1993**, *18*, 209.
- (394) Buyevskaya, O. V.; Suleimanov, A. I.; Aliev, S. M.; Sokolovskii, V. D. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1987**, *33*, 223.
- (395) Sokolovskii, V. D.; Aliev, S. M.; Buyevskaya, O. V.; Davydov, A. A. *Catalysis Today* **1989**, *4*, 293.
- (396) Kondratenko, E. V.; Baerns, M. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; 2008 ed.; Ertl, G., Knozinger, H., Schuth, F., Weitkamp, J., Eds.; Wiley VCH: 2008, p 3010.
- (397) Otsuka, K.; Jinno, K. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, *121*, 237.
- (398) Louis, C.; Chang, T. L.; Kermarec, M.; Van, T. L.; Tatibouet, J. M.; Che, M. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **1993**, *72*, 217.
- (399) Freund, F.; Maiti, G. C.; Batllo, F.; Baerns, M. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **1990**, *87*, 1467.
- (400) Palmer, M. S.; Neurock, M.; Olken, M. M. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8452.
- (401) Sokolovskii, V. D.; Aliev, S. M.; Buyevskaya, O. V.; Davydov, A. A. *Catalysis Today* **1989**, *4*, 293.
- (402) Nobukawa, T.; Sugawara, K.; Okumura, K.; Tomishige, K.; Kunimori, K. *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, *70*, 342.
- (403) Pirutko, L. V.; Chernyavsky, V. S.; Starokon, E. V.; Ivanov, A. A.; Kharitonov, A. S.; Panov, G. I. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, *91*, 174.
- (404) Kondratenko, E. V.; Perez-Ramirez, J. *Catalysis Today* **2007**, *119*, 243.
- (405) Centi, G.; Dall'Olio, L.; Perathoner, S. *Journal of Catalysis* **2000**, *194*, 130.
- (406) Perez-Ramirez, J.; Kapteijn, F.; Mul, G.; Moulijn, J. A. *Journal of Catalysis* **2002**, *208*, 211.
- (407) Tanaka, S.; Yuzaki, K.; Ito, S.; Kameoka, S.; Kunimori, K. *Journal of Catalysis* **2001**, *200*, 203.
- (408) Anderson, L. C.; Xu, M. T.; Mooney, C. E.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 6322.
- (409) Takanabe, K.; Iglesia, E. *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 7689.
- (410) Takanabe, K.; Iglesia, E. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10131.
- (411) Shen, Q.; Li, L. D.; He, C.; Tian, H.; Hao, Z. P.; Xu, Z. P. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009**, *91*, 262.

PARTE EXPERIMENTAL

CONTEÚDO

2.1. SÍNTESE DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS BIMETÁLICOS NANOESTRUTURADOS CONTENDO ELEMENTOS DO BLOCO <i>f</i>	57
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS	67
2.3. ESTUDOS CATALÍTICOS	77
2.4. BIBLIOGRAFIA	79

Neste capítulo são descritas as metodologias e técnicas experimentais utilizadas na preparação e caracterização dos compostos sintetizados, bem como a descrição dos procedimentos utilizados nos testes catalíticos e posterior análise.

Para a síntese dos compostos nanoestruturados, tanto intermetÁLicos como óxidos bimetÁLicos, foram utilizados vários métodos/técnicas de referência para a produção de compostos na escala nanométrica, como por exemplo a bioedução, a síntese por sol-gel, o método poliol, método solvotérmico e a técnica de eletrofiação ("*electrospinning*"). Os compostos sintetizados foram posteriormente caracterizados por várias técnicas (XRD, SEM, TEM, TPO, TPR, etc.) para avaliar a sua estrutura, textura e composição química. Para verificar outras propriedades dos materiais obtidos foram testadas reações modelo, como por exemplo a decomposição do isopropanol e a hidrogenação do isopreno. A sua atividade catalítica foi analisada em reações de eliminação/valorização de poluentes gasosos tais como o metano, o dióxido de carbono e o óxido nitroso. A importância destes poluentes advém da sua contribuição para o efeito de estufa e da possibilidade de serem usados (em contraponto à sua ação altamente poluente), no caso do metano e dióxido de carbono, como importantes fontes de carbono (matéria prima praticamente inexplorada).

2.1. SÍNTESE DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS BIMETÁLICOS NANOESTRUTURADOS CONTENDO ELEMENTOS DO BLOCO *f*

2.1.1. MÉTODO DE BIOREDUÇÃO

O método utilizado foi baseado no descrito por Herrera-Becerra e seus colaboradores ¹, sendo o procedimento utilizado o seguinte: num balão de Erlenmeyer contendo 50 mL de uma solução aquosa $3,92 \times 10^{-2}$ M de ácido gálico ou ácido tânico, tamponada a pH=10 com uma solução tampão de KCl/NaOH (pH=13), foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa contendo os nitratos de terras raras e de cobre (1:2 mol/mol, concentrações de $4,0 \times 10^{-3}$ e $8,0 \times 10^{-3}$ M, respectivamente). As soluções foram colocadas previamente 20 min no ultra-sons. A solução obtida foi mantida sob agitação magnética a 25 °C durante 2 horas. De seguida, o produto foi isolado por centrifugação (4000 rpm), lavado com etanol 95 % ou água "millipore" e seco na linha de vázio (10^{-3} bar).

Este método foi extrapolado para a **obtenção de nanopartículas de LaCu₂** selecionando-se para tal os adequados nitratos. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, XRD e SEM. Sem tratamento adicional, obtiveram-se os seguintes resultados:

- i) Agente redutor, **ácido gálico** (C₇H₆O₅): Elementar CHN, Calculadas para C₇H₆O₅ %C, 48,4, %H 3,5, %O 47,1; Obtidas %C 19,8, %H 2,0. Calculadas para LaCu₂: %La 52,2, %Cu 47,8; Obtidas EDS %La 0,41 %Cu 0,86 (razão atômica **Cu/La=2,1**) %K 5,35 %Cl 5.38 %Na 23,79; XRD, **amorfo**.
- ii) Agente redutor, **ácido tânico** (C₇₆H₅₂O₄₆): Elementar CHN, Calculadas para C₇₆H₅₂O₄₆ C 53,7, H 3,1, O 43,2; Obtidas C 44,0, H 4,2; XRD, **amorfo**.

Após **tratamento térmico a 300 °C** sob um fluxo constante de árgon durante 3 horas e visando a remoção do excesso de matéria orgânica (PVP), obtiveram-se os seguintes resultados:

- i) Agente redutor, **ácido gálico** (C₇H₆O₅): Elementar CHN, Calculadas para C₇H₆O₅ %C, 48,4, %H 3,5, %O 47,1; Obtidas %C 9,9. Calculadas para LaCu₂: %La 52,2, %Cu 47,8; Obtidas EDS %La 8,0, %Cu 32,6 (razão atômica **Cu/La=4,1**). **XRD, Cu₂O, Cu**.
- ii) Agente redutor, **ácido tânico** (C₇₆H₅₂O₄₆): Elementar CHN, Calculadas para C₇₆H₅₂O₄₆ C 53,7, H 3,1, O 43,2; Obtidas C 44,0, H 4,2; EDS Obtidas: não foi possível efetuar a quantificação, XRD, **amorfo**.

2.1.2. MÉTODO DO POLIOL

Tipicamente, num balão de três tubuladuras purgado durante 40 minutos com N_2 , foram adicionados 3 mmol de $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ e 6 mmol de $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ previamente dissolvidos em 30 mL de etilenoglicol (EG) ou tetraetilenoglicol (TEG). Posteriormente adicionaram-se 30 mL de uma solução de EG ou TEG contendo PVP com uma massa molecular de 40000 ($[PVP] = 6,7 \times 10^{-3} M$).

No caso do EG a mistura reacional foi colocada ao refluxo e a temperatura mantida entre 180-190 °C com agitação magnética constante e sob atmosfera de nitrogénio. Depois de 10-15 minutos a esta temperatura, foi adicionado $PdCl_2$ na razão molar $Pd/metais=0,01$ e a reação mantida ao refluxo durante mais 1 hora. O balão foi arrefecido à temperatura ambiente. A solução coloidal final apresentou grande dificuldade de centrifugação, por isso o produto foi isolado de três formas diferentes: i) evaporação do solvente ao ar; ii) destilação do solvente a pressão reduzida; iii) centrifugação e lavagem com etanol destilado, na caixa de luvas (teor O_2 e $H_2O < 5$ ppm). Depois do produto isolado, este foi sujeito a calcinação a diferentes temperaturas (600 °C e 900 °C) e diferentes atmosferas durante 3 horas. Foi também testado um tratamento redutor a 900 °C sob H_2 puro na presença de cálcio metálico.

No caso do TEG numa etapa prévia foi efetuada a dissolução e adição dos reagentes na caixa de luvas, sendo a mistura reacional mantida sob agitação magnética constante na caixa (teor O_2 e $H_2O < 5$ ppm) durante 2 horas. Posteriormente, a montagem é retirada e colocada ao refluxo a 300 °C durante 1h sob atmosfera de N_2 . Devido à grande dificuldade de centrifugação da solução coloidal resultante optou-se por reaquecer a solução e destilá-la a pressão reduzida. Ao produto isolado foram feitos tratamentos térmicos a 900 °C em diferentes atmosferas, durante 3 horas (velocidade de aquecimento 10 °C/min). A área superficial específica dos óxidos obtidos foi inferior a 5 m²/g. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Solvente EG ($C_2H_6O_2$), evaporação solvente ao ar:

- a) Tratamento **900 °C, árgon**: Elementar CHN, Calculadas para PVP C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 46,1, H 0,4, N 2,3. Calculadas para $LaCu_2$: La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 21,2, Cu 21,7 (razão atómica **Cu/La=2,2**), C 42,7, O 14,4. **XRD, Cu** (FC), **La_2O_3** (FH).
- b) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para PVP C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,9. Calculadas para $LaCu_2O_{3,5}$: La, 43,1, Cu, 39,5, O, 17,4; Obtidas EDS La 44,4, Cu 43,1 (razão atómica **Cu/La=2,1**), O, 12,8. **XRD, CuO** (FM), **La_2CuO_4** (FT).

c) Tratamento **900 °C, H₂ + Ca** (10% em peso): **XRD, Cu** (FC), **LaCu₂** (FH).

Solvente EG (C₂H₆O₂), evaporação solvente a pressão reduzida:

a) Tratamento **900 °C, árgon**: Elementar CHN, Calculadas para PVP C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 64,1 N 2,5. Calculadas para LaCu₂: La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 16,4, Cu 22,1 (razão atômica **Cu/La=2,9**), C 54,3, Al 7,2. **XRD, Cu** (FC), **La₂O₃** (FH).

b) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para PVP C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,9. Calculadas para LaCu₂O_{3,5}: La, 43,1, Cu, 39,5, O, 17,4; Obtidas EDS La 39,9, Cu 44,5 (razão atômica **Cu/La=1,2**) O 15,6. **XRD, CuO** (FM), **La₂CuO₄** (FT).

c) Tratamento **900 °C, H₂ + Ca** (10% em peso): **XRD, Cu** (FC), **LaCu₂** (FH).

Solvente TEG (C₈H₁₈O₅), evaporação solvente a pressão reduzida:

a) Tratamento **900 °C, árgon**: Elementar CHN, Calculadas para PVP C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6, O 14,4; Obtidas C 75,0, N 1,6. Calculadas para LaCu₂: La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 21,3, Cu 22,9 (razão atômica **Cu/La=2,4**), C 55,7. **XRD, Cu** (FC).

b) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para PVP C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6, O 14,4; Obtidas C 0,8. Calculadas para LaCu₂O_{3,5}: La, 43,1, Cu, 39,5, O, 17,4; Obtidas EDS La 44,2, Cu 43,7 (razão atômica **Cu/La=2,2**), O 12,2. **XRD, CuO** (FM), **La₂CuO₄** (FT).

(Nota: Legenda XRD: FM – fase monoclinica; FT- fase tetragonal; FC- fase cubica; FH- fase hexagonal).

2.1.3. MÉTODO SOLVOTÉRMICO

Atendendo ao procedimento descrito anteriormente para o método do poliol, algumas das condições foram mantidas ajustando-se apenas a metodologia ao volume do autoclave utilizado ².

Tipicamente, 2 mmol de La(NO₃)₃.6H₂O, 4 mmol de Cu(NO₃)₅.5H₂O dissolvidos em 20 mL de etilenoglicol e 20 mL de uma solução de 6,7x10⁻³ M de PVP 40000 foram colocados num copo de pyrex/Teflon dentro de um autoclave com ou sem medidor de pressão e sempre com agitação magnética constante. O autoclave foi fechado à atmosfera ambiente e de seguida aquecido a 180 °C. A temperatura estabilizou nos 160 °C e, nalguns casos, a pressão subiu até 5 bar. A reação foi mantida a essa temperatura durante 20-24h, num banho de areia. Nalguns casos o autoclave foi colocado numa estufa a 180 °C durante o mesmo período de tempo. No caso em que se usou como solvente o tetraetilenoglicol, a temperatura de reação foi de 270 °C e o aquecimento foi efetuado num forno tubular. Em ambos os casos, após o arrefecimento e abertura do autoclave, as partículas foram isoladas

por centrifugação e lavadas com etanol 95 % para remover o excesso de PVP. Posteriormente, o produto foi seco na linha de vácuo e as amostras tratadas a 900 °C durante 3 horas sob argônio e ao ar. A área superficial específica dos óxidos obtidos foi de $5 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Foi estudada a influência de alguns parâmetros reacionais (i) o tipo de solvente; (ii) o tipo de agente protetor e (iii) o efeito da adição de hidróxido de sódio. Para além do composto LaCu_2 , o método foi também extrapolado para CeCu_2 , SmCu_2 , LaNi_5 , SmCo_5 , DyFe_3 . Os resultados obtidos foram os seguintes:

Síntese de LaCu_2 :

Solvente EG ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), PVP ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$)_{nv}, $6,7 \times 10^{-3} \text{ M}$, 160 °C:

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ C 64,8, H 8,2, N 12,6, O 14,4; Obtidas C 6,7 H 0,6. Calculadas para LaCu_2 : La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 27,0, Cu 40,6 (razão atômica **Cu/La=3,3**), O 21,90 Si 10,5. **XRD, Cu_2O** (FC).
- b) Tratamento **900 °C, argônio:** Elementar CHN, Calculadas para $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 3,1. Calculadas para LaCu_2 : La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 54,6, Cu 32,7 (razão atômica **Cu/La=1,3**) O 12,7. **XRD, Cu** (FC).

Solvente EG ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), PVP ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$)_{nv}, $3,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, 160 °C:

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ C 64,8, H 8,2, N 12,6, O 14,4; Obtidas C 12,5 H 1,12 N 0,3. Calculadas para LaCu_2 : La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 28,2, Cu 56,3 (razão atômica **Cu/La=4,4**), O 15,5. **XRD, Cu_2O** (FC).
- b) Tratamento **900 °C, argônio:** Elementar CHN, Calculadas para $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 4,1. Calculadas para LaCu_2 : La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 38,3, Cu 55,2 (razão atômica **Cu/La=3,2**) O 6,5. **XRD, Cu** (FC).
- c) Tratamento **900 °C, H_2 :** **XRD, Cu** (FC), **La_2O_3** (FH).

Solvente EG ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), PVP, 180 °C, adição de NaOH:

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 15,2 H 1,9 N 1,5. Calculadas para LaCu_2 : La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 63,9 Cu 19,5 (razão atômica **Cu/La=0,7**), O 16,7. **XRD, Cu** (FC).
- b) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,8. Calculadas para $\text{LaCu}_2\text{O}_{3,5}$: La, 43,1, Cu, 39,5, O, 17,4; Obtidas EDS La 53,8, Cu 33,9 (razão atômica **Cu/La=3,2**) O 12,2. **XRD, CuO** (FM) + **La_2CuO_4** (FT).

Solvente ButOH (C_4H_9O), PEG $M=6000$, 160 °C:

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 8,2 H 1,5 N 1,2. Calculadas para $LaCu_2$: La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 43,1 Cu 45,5 (razão atômica **Cu/La=2,3**), O 11,4. **XRD, Cu_2O** (FC).
- b) Tratamento **900 °C, árgon:** Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 1,9 H 0,3. Calculadas para $LaCu_2$: La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 59,4 Cu 32,9 (razão atômica **Cu/La=1,2**) O 7,7. **XRD, Cu** (FC) + **La_2O_3** (FH).
- c) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,9. Calculadas para $LaCu_2O_{3,5}$: La, 43,1, Cu, 39,5, O, 17,4; Obtidas EDS La 30,0, Cu 36,3 (razão atômica **Cu/La=1,2**) O 33,7. **XRD, CuO** (FM) + **La_2CuO_4** (FT).

Solvente TEG ($C_8H_{18}O_5$), PVP, 270 °C:

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 15,1 H 1,1 N 0,7. Calculadas para $LaCu_2$: La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 52,3 Cu 27,9 (razão atômica **Cu/La=1,2**), O 11,1 Al 8,7. **XRD, Cu** (FC).
- b) Tratamento **900 °C, árgon:** Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 5,0 H 1,1. Calculadas para $LaCu_2$: La, 52,2, Cu, 47,8; Obtidas EDS La 55,4 Cu 37,9 (razão atômica **Cu/La=1,5**) O 6,7. **XRD, Cu** (FC).
- c) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,6. Calculadas para $LaCu_2O_{3,5}$: La, 43,1, Cu, 39,5, O, 17,4; Obtidas EDS La 56,8, Cu 32,5 (razão atômica **Cu/La=1,3**) O 10,7. **XRD, CuO** (FM) + **La_2CuO_4** (FT).

Síntese do $CeCu_2$:**Solvente EG ($C_2H_6O_2$), PVP, 180 °C, *adição de NaOH*:**

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 15,2 H 1,9 N 1,5; **XRD, Cu** (FC).
- b) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,7. Calculadas para $CeCu_2O_4$: Ce, 42,3, Cu, 38,4, O 19,3; Obtidas EDS Ce 41,8, Cu 44,7 (razão atômica **Cu/La=2,3**) O 13,4. **XRD, CuO** (FM) + **CeO_2** (FC).
- c) Tratamento 900°C, H_2 + Ca (10% em peso): **XRD, Cu** (FC), **CeO_2** (FC).

Solvente TEG ($C_8H_{18}O_5$), PVP, 270 °C:

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C_6H_9NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 4,9 H 0,3 N 0,3. Calculadas para $CeCu_2$: Ce, 52,4, Cu, 47,6; Obtidas EDS Ce 2,3 Cu 97,7 (razão atômica **Cu/Ce=95,1**), O 37,8. **XRD, Cu** (FC).

Síntese do SmCu₂:**Solvente EG (C₇H₆O₂), PVP, 180 °C, adição de NaOH:**

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 12,0 H 1,2 N 1,2; **XRD, Cu** (FC).
- b) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,7. Calculadas para SmCu₂O_{3,5}: Sm, 45,1, Cu, 38,1, O 16,8; Obtidas EDS Sm 41,3, Cu 42,2 (razão atômica **Cu/La=2,4**) O 16,5. **XRD, CuO** (FM) + **Sm₂CuO₄** (FT).
- c) Tratamento **900°C, H₂ + Ca** (10% em peso): XRD, não foi possível identificar as fases.

Solvente TEG (C₈H₁₈O₅), PVP, 270 °C:

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 4,9 H 0,3 N 0,3. Calculadas para SmCu₂: Sm, 54,2, Cu, 45,8; Obtidas EDS Sm 57,9 Cu 27,9 (razão atômica **Cu/Sm=1,2**), O 14,2. **XRD, Cu** (FC).
- b) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,6. Calculadas para SmCu₂O_{3,5}: Sm, 45,1, Cu, 38,1, O 16,8; Obtidas EDS Sm 32,7 Cu 59,5 (razão atômica **Cu/Sm=4,3**) O 7,8. **XRD, CuO** (FM) + **Sm₂CuO₄** (FT).

Síntese de LaNi₅:**Solvente TEG, PVP, 270 °C:**

- a) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,6. Calculadas para LaNi₅O₁₀: La, 23,4 Ni, 49,5, O 27,0; Obtidas EDS La 59,2, Ni 24,4 (razão atômica **Ni/La=1,0**) O 16,5. **XRD, NiO** (FC) + **LaNiO₃** (FO).

Síntese de GdNi:**Solvente EG, PVP, 180 °C:**

- a) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,7. Calculadas para GdNiO_{2,5}: Gd, 61,4, Ni 22,9, O 15,6; Obtidas EDS Gd 64,4, Ni 21,6 (razão atômica **Ni/Gd=0,9**) O 13,9. **XRD, NiO** (FC) + **Gd₂O₃** (FC).

Síntese de SmNi₅:**Solvente EG, PVP, 180 °C, adição de NaOH:**

- a) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,8. Calculadas para SmNi₅O₁₀: Sm, 27,4, Ni, 53,6, O 19,0; Obtidas EDS Sm 31,7, Ni 55,5 (razão atômica **Ni/Sm=4,5**) O 19,4. **XRD, NiO** (FC) + **Sm₂O₃** (FC).

Síntese de SmCo₅:**Solvente EG (C₂H₆O₂), PVP, 180 °C, adição de NaOH:**

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 12,0 H 1,2 N 1,2; Calculadas para SmCo₅: Sm, 33,8, Co, 66,2; Obtidas EDS Sm 26,5 Co 41,7 (razão atômica **Co/Sm=4,0**) O 20,2, Cl 11,53. **XRD, amorfo.**
- b) Tratamento **900°C, H₂:** XRD, **Co** (FC) + **Sm₂O₃** (FC).
- c) Tratamento **900°C, H₂ + Ca** (10% em peso): **XRD, Co** (FC) + **SmCo₅** (FH).

Solvente TEG (C₈H₁₈O₅), PVP, 270 °C:

- a) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,7. Obtidas EDS Sm 62,9, Co 26,2 (razão atômica **Co/Sm=1,1**) O 10,8. **XRD, SmCoO₃** (FO).

Síntese de DyFe₃:**Solvente EG (C₂H₆O₂), PVP, 180 °C, adição de NaOH:**

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 12,5. Calculadas para DyFe₃: Dy, 59,3, Fe, 61,1; Obtidas EDS Dy 41,2 Fe 53,5 (razão atômica **Fe/Dy=3,8**), O 5,3. **XRD, amorfo.**
- b) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,8. **XRD, Fe₂O₃** (FR) + **DyFeO₃** (FO).
- c) Tratamento **900°C, H₂:** **XRD, Fe** (FC) + **Dy₂O₃** (FC)
- d) Tratamento **900°C ou 950°C, H₂ + Ca** (10% em peso): **XRD, Fe** (FC) + **Dy₂O₃** (FC)

Solvente TEG (C₈H₁₈O₅), PVP, 270 °C:

- a) **Sem tratamento:** Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 45,3 H 0,1 N 0,5. Calculadas para DyFe₃: Dy, 59,3, Fe, 61,1; Obtidas EDS Dy 15,7 Fe 28,5 (razão atômica **Fe/Dy=5,3**), C 55,8. **XRD, amorfo.**
- b) Tratamento **900 °C, O₂** (20% em azoto seco): Elementar CHN, Calculadas para C₆H₉NO C 64,8, H 8,2, N 12,6 O 14,4; Obtidas C 0,9. **XRD, Fe₂O₃** (FR) + **DyFeO₃** (FO).

2.1.4. TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

Para a síntese dos compostos intermetálicos binários através da técnica de eletrofiação foram preparadas soluções precursoras de cloretos dos metais utilizando principalmente como matriz o polímero polivinilpirrolidona (PVP) Mw: 40000 (SigmaAldrich), e como solvente principal o etanol absoluto [\approx 40 wt.% de PVP em etanol absoluto (SigmaAldrich) (EtOH) ou 1-Butanol (ButOH) (98%, Panreac) ou dimetilformamida (DMF) (99,8%, LabScan)]. Posteriormente foram adicionados na estequiometria adequada à

solução os cloretos dos dois metais do composto intermetálico a preparar. Por exemplo, para o LaNi_5 , à solução de PVP previamente preparada é adicionado o cloreto de lantânio ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99%, SigmaAldrich) e o cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, SigmaAldrich) previamente misturados na estequiometria 1:5. A solução sol-gel assim preparada foi colocada numa seringa e aplicada uma voltagem DC de 15-25 kV entre a ponta da agulha e um alvo metálico, distantes de 10 cm. A aplicação da voltagem faz com que a solução seja fiada para o alvo. As nanofibras são coletadas numa folha de alumínio colocado sobre o alvo. Estas foram posteriormente calcinadas a diferentes temperaturas, 450, 600, 700, 800 e 900 °C, durante 3 horas, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Após calcinação a análise elementar apresenta apenas quantidades vestigiais de carbono (< 0,5%). A área superficial específica dos óxidos obtidos foi $10 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Foram também efetuados, para algumas amostras estudos de oxidação a uma velocidade de aquecimento/arrefecimento mais lento (1 °C/min). Para as amostras oxidadas a 900 °C seguiu-se um tratamento redutor normalmente a 900 °C sob fluxo de H_2 puro ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) na presença de cálcio metálico (5-10 g Ca / g óxido obtido) durante 3-15 horas. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Síntese do LaCu_2 :

- a) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Calculadas para $\text{LaCu}_2\text{O}_{3,5}$: La, 43,1, Cu, 39,5, O, 17,4; Obtidas EDS %La 25,33; %Cu 16,56; %O 58,11 (razão atômica **Cu/La=0,65**); **XRD, CuO (FM) + La_2CuO_4 (FT)**.
- b) Tratamento **900 °C, H_2 + Ca** (10% em peso): **XRD, Cu (FC) + LaCu_2 (FH)**

Síntese do CeCu_2 :

- a) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Obtidas EDS %Ce 21,00; %Cu 36,69; %O 43,3 (razão atômica **Cu/Ce=1,75**); **XRD, CuO (FM); CeO_2 (FC)**
- b) Tratamento **900 °C, H_2 + Ca** (10% em peso): **XRD, Cu (FC) + CeO_2 (FC)**

Síntese do LaNi_5 :

- a) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Obtidas EDS La 8,76 Ni 39,40 O 51,84 (razão atômica **Ni/La=4,50**); **XRD, NiO (FC); LaNiO_3 (FC)**.
- b) Tratamento **900 °C, H_2 + Ca** (5-10% em peso): **XRD, LaNi_5 (FH) + Ni (FC)**

Síntese do DyNi_5 :

- a) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Obtidas EDS %Dy 11,70; %Ni 58,51; %O 29,79 (razão atômica **Ni/Dy=5,00**); **XRD, NiO (FC) + Dy_2O_3 (FC)**.
- b) Tratamento **900 °C, H_2 + Ca** (5% em peso): **XRD, Ni (FC)**

Síntese do SmCo_5 :

- a) Tratamento **900 °C, O_2** (20% em azoto seco): Obtidas EDS % Sm 11,71; Co 47,22; %O 41,08 (razão atômica **Co/Sm=4,03**); **XRD, Co_3O_4** (FC); **SmCoO_3** (FO).
- b) Tratamento **900 °C, H_2 + Ca** (10% em peso): **XRD, SmCo_5** (FH) + **Co**.

Síntese do DyFe_3 :

- a) Tratamento 900 °C, O_2 (20% em azoto seco): Obtidas EDS %Dy 10,52; Fe 38,00; O 51,49 (razão atômica **Fe/Dy=3,61**); **XRD, Fe_2O_3** (FR) + **DyFeO_3** (FO).
- b) Tratamento 1000 °C, H_2 + Ca (10% em peso): **XRD, DyFe_3** (FR).

2.1.5. MÉTODO SOL-GEL

O método usado foi o de *Pechini*. Trata-se de um processo sol-gel modificado para produção de nanopartículas e aplicável ao caso de metais em que devido a um equilíbrio de hidrólise desfavorável não é possível aplicar o método de sol-gel tradicional (ver capítulo 1, secção 1.3.1.2.5) ^{3,4}.

Para os casos dos óxidos bimetálicos níquel ou cobre-elemento do bloco f , as estequiometrias testadas foram iguais às usadas na síntese destes compostos por fusão dos metais a alta temperatura (a via clássica do estado sólido) e posterior oxidação seletiva. Como exemplo, para a síntese do $\text{NiO.Pr}_2\text{NiO}_4$ misturaram-se 2,1755 g (5,0 mmol) de nitrato de praseodímio hexahidratado ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Sigma) e 1,4550 g (5,0 mmol) de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Sigma) com ácido cítrico (2,8821 g; 15,0 mmol). Seguidamente adicionou-se etilenoglicol (2:3, mol/mol de etilenoglicol e ácido cítrico, respectivamente). A solução é aquecida a 80-90 °C sob agitação constante para promover a reação de poliesterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol e remoção do excesso de água. O gel obtido foi completamente desidratado a 250 °C, moído e peneirado a 100 mesh (75 μm), finalmente foi calcinado a diferentes temperaturas: 650 °C e 900 °C sob ar reconstruído seco ($\text{N}_2:\text{O}_2$, 80:20 %v; Air Liquid, > 99,995%), e a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para a síntese dos óxidos bimetálicos de cálcio contendo elementos do bloco f , foi usada a mesma metodologia, exceto no modo de secagem do gel obtido. Enquanto os óxidos bimetálicos de níquel e cobre, foram aquecidos a 250 °C (Nota: contrariamente aos óxidos bimetálicos de níquel, no caso dos óxidos bimetálicos de cobre a está temperatura a matéria orgânica é vestigial), no caso dos óxidos bimetálicos de cálcio o gel obtido foi desidratado até à formação do xerogel num banho de areia a 90 °C tendo-se posteriormente adicionado 3x10mL de acetonitrilo até o xerogel formado ficar completamente seco. Todos os óxidos de níquel e cálcio com elementos do bloco f obtidos desta forma foram

posteriormente moídos e peneirados a 100 mesh, 75 μm e calcinados a diferentes temperaturas. A caracterização dos óxidos bimetálicos foi feita através de análise elementar, XRD, SEM e TEM, para as duas temperaturas de calcinação sendo os resultados obtidos muito similares, apenas são apresentados os obtidos após calcinação a 900 °C (Tabelas 2.1 e 2.2). Após calcinação a 650 °C ou 900 °C a percentagem de carbono proveniente da matéria orgânica é vestigial (%C < 0,8%). A área superficial específica dos óxidos por este método é de $8 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 2.1. Quadro resumo da caracterização dos óxidos bimetálicos de cobre-lantanídeos/actinídeos (Ln=La,Ce; An=Th) e níquel-lantanídeos/actinídeos (Ln=Pr, Gd; An=Th, U).

Composto	Microscopia, SEM-EDS <i>% Atômica elementos e</i> <i>Razão atômica entre metais</i>	Raios X *
Cu-La-O	Cu 12,32; La 21,19; O 66,49 Cu/La=0,58; $\text{LaCu}_{0,58}\text{O}_{3,1}$	CuO (FM) + La_2CuO_4 (FT)
Cu-Ce-O	Cu 37,89; Ce 23,99; O 38,12 Cu/Ce=1,6 ; $\text{CeCu}_{1,6}\text{O}_{1,7}$	CuO (FM) + CeO_2 (FC)
Cu-Th-O	Cu 41,24; Th 21,10; O 37,66 Cu/Th=1,95 $\text{ThCu}_{1,95}\text{O}_{1,8}$	CuO (FM) + ThO_2 (FC)
Ni-Pr-O	Ni 21,22; Pr 21,27; O 57,51 Ni/Pr=0,99; $\text{PrNi}_{0,99}\text{O}_{2,7}$	NiO (FC) + Pr_2NiO_4 (FC)
Ni-Gd-O	Ni 21,32; Gd 22,56; O 56,12 Ni/Gd=0,95; $\text{GdNi}_{0,95}\text{O}_{2,5}$	NiO (FC) + Gd_2O_3 (FC)
Ni-Th-O	Ni 33,11; Th 15,73; O 51,16 Ni/Th=2,1; $\text{ThNi}_{2,1}\text{O}_{3,3}$	NiO (FC) + ThO_2 (FC)
Ni-U-O	Ni 28,40; U 14,25; O 57,35 Ni/U=2; $\text{UNi}_{1,99}\text{O}_{4,01}$	NiO (FC); UO_3 (FH) $\alpha\text{-UNiO}_4$ (FC) (650 °C)

Tabela 2.2. Quadro resumo da caracterização dos óxidos bimetálicos de cálcio-lantanídeos (Ln=La, Ce, Sm, Gd, Yb) e cálcio-actinídeos (An=Th, U).

Composto	Microscopia, SEM-EDS <i>% Atômica elementos e</i> <i>Razão atômica entre metais</i>	Raios X *
Ca-La-O	-	La_2O_3 (FH)
Ca-Ce-O	-	CeO_2 (FC)
Ca-Gd-O	Ca 10,6; Gd 22,7; O 66,7 Ca/Gd=0,47	Gd_2O_3 (FC)
Ca-Sm-O	Ca 14,0; Sm 32,2; O 53,9 Ca/Sm=0,43	Sm_2O_3 (FM)
Ca-Yb-O	-	Yb_2O_3 (FC)
Ca-Th-O	Ca 10,0; Th 20,8; O 69,3 Ca/Th=0,48	ThO_2 (FC)
Ca-U-O	%Ca 5,3; %U 12,8; %O 81,9 Ca/U=0,41	UO_3 (FH)

* Legenda XRD: FM – fase monoclinica; FC- fase cubica; FH- fase hexagonal; FT- fase tetragonal.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

A caracterização físico-química e estrutural dos produtos obtidos torna-se tão mais fundamental quando se trata de potenciais catalisadores em que estas características podem ser usadas para explicar propriedades catalíticas relevantes: atividade, seletividade e estabilidade.

2.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓS

A difração de raios-X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*) foi a principal técnica de caracterização neste trabalho, uma vez que fornece uma avaliação da estrutura dos compostos sintetizados e da sua possível transformação ao longo de diferentes processos como a calcinação, redução e reações catalíticas (este caso antes e depois da reação). As medidas de XRD provaram ser uma ferramenta fundamental para a avaliação de algumas propriedades dos compostos, tais como o tamanho cristalino médio, fase cristalográfica, mudanças de estrutura durante a preparação e após as reações catalíticas testadas, e, até certo ponto na quantificação da composição de fase.

O principal fenômeno responsável pela análise de difração de raios-X é a dispersão de Rayleigh, um processo de interação entre a radiação eletromagnética incidente e os elétrons de valência de um átomo. Neste processo, os raios-X são elasticamente difundidos por estes elétrons, o que implica que, existindo uma periodicidade a longa distância no arranjo atômico (cristalinidade), uma matriz regular de ondas de raios-X dispersas será produzida. Em algumas direções, essas ondas interferem e reforçam-se mutuamente; podendo o fenômeno ser detetado como um pico de difração.

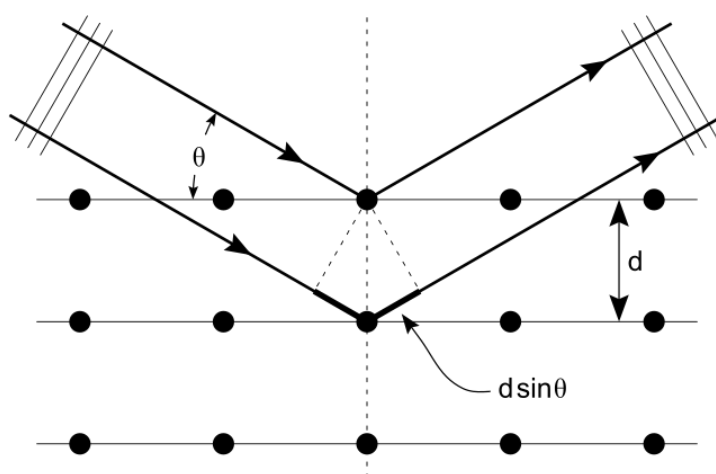


Figura 2.1. Ilustração da lei de Bragg.

As condições de interferência construtiva das ondas eletromagnéticas emergentes são expressas pela lei de Bragg, como representa a equação 2.1:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.1.)$$

em que, n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda da radiação monocromática incidente, d é a distância interplanar entre determinados planos cristalográficos ($[hkl]$ índices de Miller) e θ é o ângulo de incidência da radiação com esses planos. Na difração de pó, presume-se que grande número de cristalites orientadas aleatoriamente está presente numa amostra. Assim, para qualquer orientação possível $[hkl]$, haverá sempre uma fração de cristalites cujos planos $[hkl]$ estão expostos de uma maneira que irá resultar em interferência construtiva dos raios-X num determinado ângulo θ .

A largura do pico de difração pode ser usada para estimar o tamanho médio das cristalites na direção perpendicular ao plano de reflexão, de acordo com a lei de Scherrer. O cálculo pode ser feito pela equação (2.2). Esta informação é particularmente útil em catálise porque o tamanho das cristalites cataliticamente ativas é normalmente na gama de vários nanómetros.

$$d_i = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (2.2.)$$

onde d_i é o tamanho das cristalites; λ é o comprimento de onda do raios-X (neste trabalho: radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$); β é largura a meia altura do pico (FWHM do inglês *full width at half maximum*), θ é ângulo de Bragg e K é a constante de Scherrer que pode variar tipicamente entre 0,8 e 1,39 e que para partículas esféricas é aproximadamente 0,9. O alargamento do pico é inversamente proporcional à dimensão das cristalites. Para minimizar os erros inerentes ao cálculo normalmente é o usado o pico de difração mais intenso.

2.2.2. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO (SEM) E DE TRANSMISSÃO (TEM)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica bastante utilizada para determinar o tamanho das partículas e avaliar a estrutura morfológica das mesmas numa dada amostra. A esta técnica está normalmente acoplada à técnica de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS do inglês *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*), que permite obter informação semi-quantitativa sobre a composição química da superfície da amostra.

Esta técnica baseia-se na interação de um feixe primário de eletrões de alta energia (100-400 keV) com o sólido em estudo, sendo depois detetados os eletrões emitidos pela amostra. Da interação resulta a emissão de diversos tipos de radiação e eletrões: raios-X,

catoluminescência (luz visível), elétrons secundários, elétrons retrodifundidos, elétrons Auger.

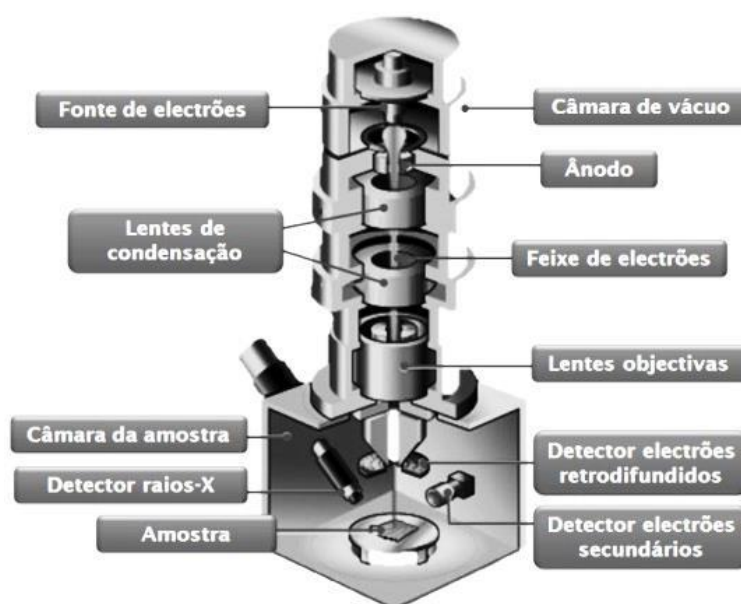


Figura 2.2. Ilustração de um microscópio eletrónico (adaptado de ⁵).

A obtenção da imagem de SEM resulta de um varrimento sequencial com o feixe de elétrons, acelerado por uma tensão (normalmente entre 0-40 kV) e focado por um sistema de lentes eletromagnéticas, sobre a superfície da amostra.

Os elétrons secundários são de baixa energia (10-50 eV) e são da superfície da amostra enquanto os elétrons retrodifundidos são provenientes de camadas mais profundas da mesma.

Tanto os elétrons secundários como os elétrons retrodifundidos são utilizados para a obtenção da imagem: enquanto os elétrons secundários têm forte contraste topográfico sendo importantes para mostrar a morfologia das amostras, os elétrons retrodifundidos são fundamentais para ilustrar contrastes na composição em amostras multifásicas. Os elétrons retrodifundidos permitem a distinção, na amostra em análise, de regiões de átomos leves e pesados. A sua utilização permite a observação clara da rugosidade das amostras em estudo, devido ao efeito de sombra. Os elétrons retrodifundidos não são afetados por efeitos locais de má condutividade dos materiais. Esta técnica permite uma resolução morfológica da ordem de 5 nm de diâmetro de partícula ^{6,7}.

Com o objetivo de caracterizar morfologicamente os compostos sintetizados, avaliar a sua composição superficial e determinar os seus tamanhos de partícula, fizeram-se medições por SEM/EDS no Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) num microscópio eletrónico de varrimento FE-SEM JEOL JSM-6500F, operando entre 15-20 keV e 80 mA. As caracterizações

morfológicas foram realizadas a várias ampliações. A este equipamento está acoplado um sistema de dispersão de energia (EDS), tendo-se assim analisado a composição química dos compostos (análise pontual em vários locais da amostra).

Alguns dos compostos sintetizados foram também analisados por microscopia eletrônica de transmissão, com o objetivo de medir o tamanho das partículas. O funcionamento do TEM é similar ao SEM. É necessário um feixe de elétrons que é emitido na direção da amostra, interagindo com a esta enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem. As análises foram realizadas num microscópio Hitachi modelo H8100, com filamento LaB₆, operando a 200kV, instalado no MicroLab (Electron Microscopy Laboratory) localizado no Polo da Alameda do Instituto Superior Técnico.

2.2.3. ANÁLISE ELEMENTAR E TERMOGRAVIMÉTRICA E FTIR (INFRAVERMELHOS COM TRANSFORMADA DE FOURIER)

As análises elementares (CHNS) foram efetuadas no aparelho da CE-Instruments (EA1110-CHNS-O) no C²TN localizado no Polo de Loures do Instituto Superior Técnico.

A análise termogravimétrica (TGA) foi feita no equipamento da TAINstruments, modelo 951, instalado no C²TN localizado no Polo de Loures do Instituto Superior Técnico. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C em atmosfera oxidativa (O₂/N₂, fluxo=3L/h). A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min. Esta análise foi apenas realizada para as amostras obtidas por eletrofiliação (Figura 2.3). É possível observar uma perda de massa inferior a 25 % que correspondem a solvente (etanol absoluto) e alguma água absorvida pelas fibras. A segunda grande perda de massa (LaNi₅ = 67,8%; SmCo₅ = 48,5%; DyFe₃ = 76,1%) corresponde à decomposição do polímero PVP. A informação importante que se retira desta análise é que processo de decomposição do polímero PVP está completamente concluído a 490 °C.

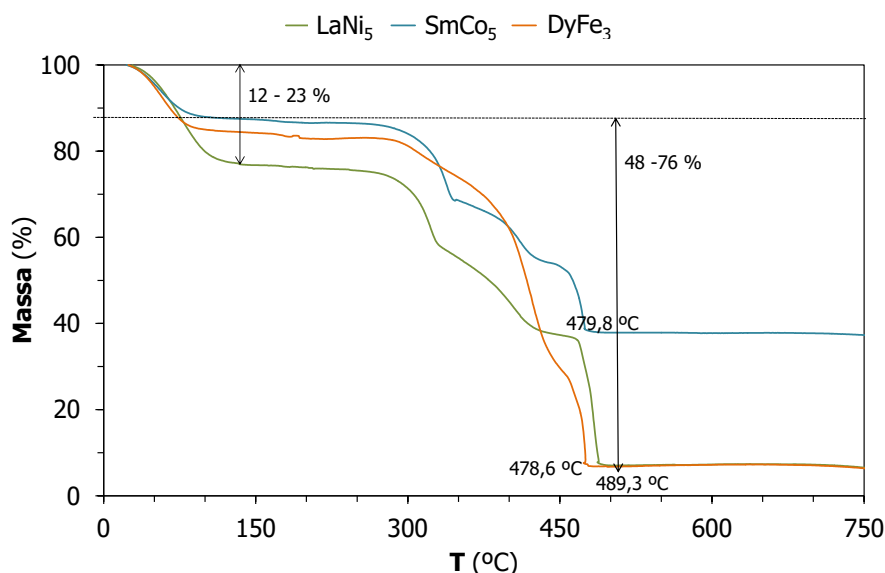


Figura 2.3. Análise termogravimétrica das nanofibras obtidas pela técnica de eletrofiação.

Os espectros de infravermelhos foram obtidos no equipamento FTIR-ATR Therm Scientific instalado no C²TN localizado no Polo de Loures do Instituto Superior Técnico. Primeiramente foi efetuado um "background" com um varrimento com um comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ (foram efetuados 64 varrimentos), depois foi feito o espectro da amostra nas mesmas condições. Esta técnica apenas foi utilizada para caracterizar as amostras obtidas por electrofiação, em que apenas foi possível identificar bandas características do polímero utilizado (PVP) independente do seu peso molecular. No espectro de FTIR das fibras, foram identificadas todas as bandas características do polímero PVP. O forte pico a 1647 cm⁻¹ corresponde à ligação C=O do grupo amida do PVP e a 1290 cm⁻¹ corresponde ao grupo C-N. O alongamento da ligação C-H pode ser observado entre 2800-3000 cm⁻¹ (νCH) e flexão entre 1423-1495 cm⁻¹ (δCH). A banda a 3368 cm⁻¹ (νOH) correspondente ao grupo OH do solvente utilizado na preparação da solução.

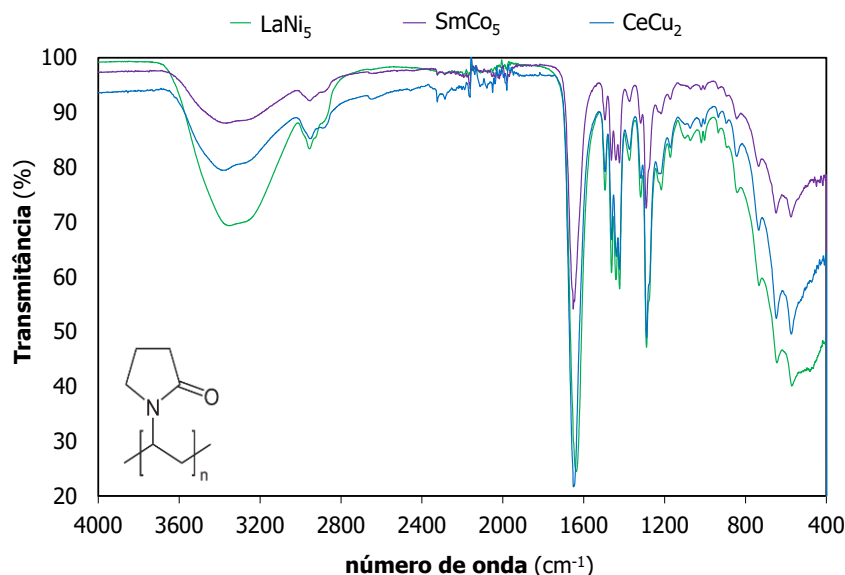


Figura 2.4. Espectro de infravermelhos das nanofibras sintetizadas por eletrofiação.

2.2.4. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL DE ÓXIDOS BIMETÁLICOS

Para a determinação da área superficial foi utilizado usando uma mistura de 30% N₂ em hélio (20 mL/min). As medições de adsorção/dessorção de azoto gasoso foram realizadas utilizando o aparelho da Micrometrics (ChemiSorb 2720 - ChemiSoft TPx), apresentado na Figura 2.4, com 30 % de N₂ em hélio (Air líquido 99,9995 %). A área superficial específica foi determinada a partir das isotérmicas de dessorção pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

2.2.5. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (H₂-TPR)

H₂-TPR é uma técnica que pode e foi usada para caracterizar as espécies óxidas presentes nos materiais sintetizados. Para tal, faz-se passar pela amostra um fluxo de H₂ puro (50 mL/min), aquecendo-a posteriormente da temperatura ambiente até aos 1000 °C a uma velocidade constante de aquecimento de 10 °C/min. Inicialmente este processo foi monitorizado com o auxílio de um detetor de condutividade térmica (cromatógrafo gasoso Shimadzu Mod. 9A, TCD; T_{coluna}=105 °C, T_{detector}=105 °C, 150 mA) mas também se usou um aparelho da Micrometrics (ChemiSorb 2720 - ChemiSoft TPx), apresentado na Figura 2.4, usando uma mistura de 10% H₂ em árgon (20 mL/min). Em ambos os procedimentos, a massa de amostra foi de 10-20 mg. Na Tabela 2.3 estão reunidos os resultados obtidos. De salientar que em nenhum dos casos de redução só com hidrogénio é observada a formação da fase intermetálica.



Figura 2.5. Aparelho da Micrometrics (ChemiSorb 2720 - ChemiSoft TPx).

Tabela 2.3. Resultados da redução a temperatura programada dos óxidos bimetálicos sintetizados por diferentes métodos.

Amostra	T _m (°C)	Raios X (após H ₂ -TPR)
3CuO.La ₂ CuO ₄ (poliol)	218,8; 242,5; 415,9	4Cu (FC) + La ₂ O ₃ (FH)
3CuO.La ₂ CuO ₄ (solvotérmico)	258,9; 411,9	
3CuO.La ₂ CuO ₄ (eletrofiacção)	298;393,9;504,2	
2CuO.CeO ₂ (eletrofiacção)	348,4; 749,4	2Cu (C) + CeO ₂ (FC)
2CuO.ThO ₂ (sol-gel)*	198	2Cu (FC) + ThO ₂
4NiO.LaNiO ₃ (eletrofiacção)	409; 542	4Ni (FC) + La ₂ O ₃ (FH)
5NiO.Dy ₂ O ₃ (eletrofiacção)	393; 510	5Ni (FC) + Dy ₂ O ₃ (FC)
2NiO.Gd ₂ O ₃ (sol-gel)*	338	2Ni (FC) + Gd ₂ O ₃ (FC)
NiO.Pr ₂ NiO ₄ (sol-gel)*	328	2Ni (FC) + Pr ₂ O ₃ (FC)
2NiO.ThO ₂ (sol-gel)*	293 (394, 511)	2Ni (FC) + ThO ₂ (FC)
NiO.UNiO ₄ (sol-gel)*	262, 328 (410)	2Ni (FC) + UO ₃ (FH)
Co ₃ O ₄ .SmCoO ₃ (eletrofiacção)	371,5; 528,2	Co (FC) + Sm ₂ O ₃ (FC)
Fe ₂ O ₃ .DyFeO ₃ (eletrofiacção)	471,1; 785,1	3Fe (FC) + Dy ₂ O ₃ (FC)

* amostras em que o H₂-TPR foi efetuado com H₂ puro.

2.2.6. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE

Existem diferentes métodos que permitem uma avaliação das propriedades ácidas e básicas dos catalisadores, como por exemplo, técnicas espectroscópicas (FTIR, XPS, NMR), dessorção a temperatura programada (TPD do inglês *Temperature Programmed Desorption*) de moléculas-sonda ⁸⁻¹⁵. Destas as mais utilizadas são o amoníaco (NH₃), para o estudo/mapeamento dos sítios ácidos, e o dióxido de carbono (CO₂) ou dióxido de enxofre (SO₂), para o estudo/mapeamento dos sítios básicos. Por outro lado, a aplicação de reações catalíticas de teste para a caracterização das propriedades ácidas e básicas dos catalisadores tem também sido largamente utilizada ^{16,17}.

2.2.6.1. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂-TPD)

A aplicação da técnica de CO₂-TPD é composta em duas fases: a primeira é a adsorção, em que amostra é saturada em dióxido de carbono (molécula sonda), de forma a garantir que toda a superfície da amostra é exposta e a adsorção se dê em cada um dos sítios básicos; a segunda é a dessorção, na qual a temperatura da amostra é aumentada de forma regular (normalmente a uma velocidade de aquecimento de 10 °C /min) até que dessorvam todas as moléculas de CO₂.

No âmbito deste trabalho, a adsorção/dessorção de CO₂ a temperatura programada foi efetuada do seguinte modo: primeiro saturou-se o catalisador, aproximadamente 20 mg, com dióxido de carbono (50 mL.min⁻¹) a uma temperatura constante de 50 °C durante 1 hora, seguindo-se uma limpeza com hélio puro (50 mL/min) durante 3h. De seguida, o estudo da termodessorção do CO₂ é feito aquecendo a amostra dos 50 °C até aos 1000 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sendo este processo monitorizado com o auxílio de um detetor de condutividade térmica (cromatógrafo gasoso Shimadzu Mod. 9^a, TCD; T_{coluna}=105 °C, T_{detetor}=105 °C, 150 mA). Para quantificar o número de moles de CO₂ absorvido foi feita uma calibração com carbonato de cálcio (m=6-21 mg) (CaCO₃ + aquecimento → CO₂ + CaO).

De acordo com as diferentes temperaturas de dessorção máxima de CO₂ (T_m) os sítios básicos foram classificados como sítios de força fraca (T_m inferior a 450 °C), média (450 °C < T_m < 600 °C) e fortes (T_m mais de 600 °C). Na Figura 2.6 é apresentado um espectro obtido onde está definida a classificação dos sítios. E na Figura 2.7 está esquematizada a montagem experimental.

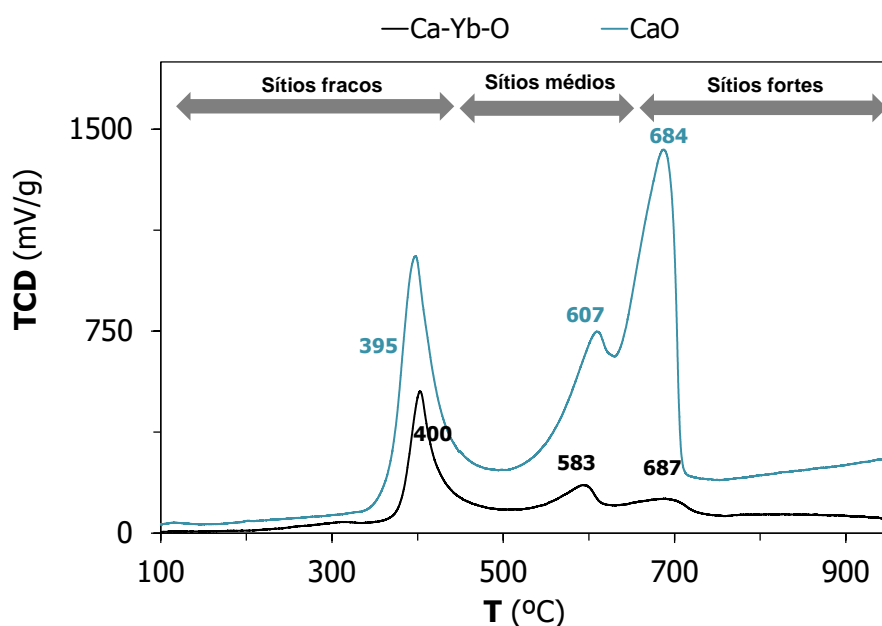


Figura 2.6. Perfis de CO₂-TPD do óxido bimetálico de cálcio-itérbio (Ca-Yb-O) e do CaO.

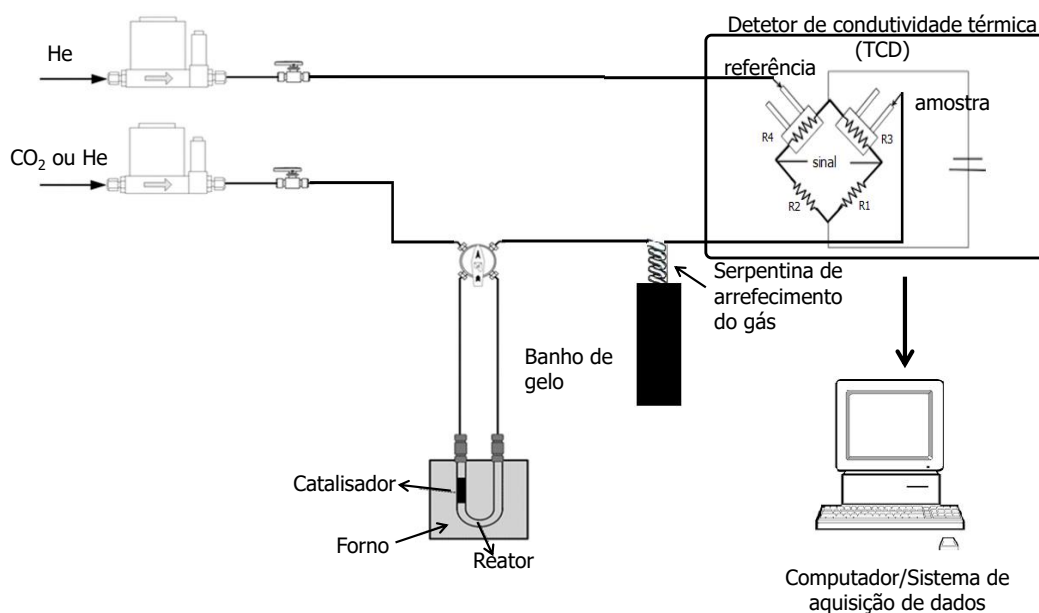


Figura 2.7. Esquema da montagem experimental para o CO₂-TPD.

2.2.6.2. DESIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO DO 2-PROPANOL

As propriedades ácido-base dos catalisadores foram também avaliadas através da reação oxidativa desidratação/desidrogenação do 2-propanol. Num reator de quartzo em U (tipo plug-flow), em contínuo e à pressão atmosférica utilizando-se para tal uma mistura de 0,5 ou 0,75 % (v/v%) do álcool em ar reconstruído (N₂/O₂:80/20 v/v%, Air Liquide K, pureza 99.9995%) (O₂/N₂, O₂/iPrOH=8) ou em hélio (Air Liquide K, pureza 99.9995%). A composição do gás à saída foi analisada *online* por cromatografia gasosa num cromatógrafo marca Agilent 7280D com um detetor de ionização de chama (FID). Podem ocorrer duas reações competitivas: a desidrogenação em que se produz a acetona (sítios básicos) e hidrogénio e a desidratação que produz o propeno (sítios ácidos e em alguns casos o éter diisopropílico (que deriva da desidratação do propeno), (Figura 2.8). A montagem experimental é apresentada na Figura 2.9.

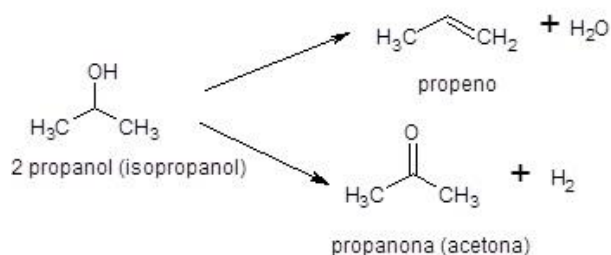


Figura 2.8. Esquema reacional da reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol.

Foi posteriormente calculada a conversão de 2-propanol para cada catalisador assim como a seletividade para cada produto obtido tendo em conta o número de carbonos efetivos ¹⁸. Para tal foram utilizadas as seguintes equações (2.3-2.6):

$$Conv. 2 \text{ propanol } (\%) = \frac{[acetona]f + [propeno]f + [éter \text{ diisopropílico}]f}{[acetona]f + [propeno]f + [éter \text{ diisopropílico}]f + [2 \text{ propanol}]f} \times 100 \quad (2.3.)$$

$$Sel. acetona (\%) = \frac{[acetona]f}{[acetona]f + [propeno]f + [éter \text{ diisopropílico}]f} \times 100 \quad (2.4.)$$

$$Sel. propeno (\%) = \frac{[propeno]f}{[acetona]f + [propeno]f + [éter \text{ diisopropílico}]f} \times 100 \quad (2.5.)$$

$$Sel. éter \text{ diisopropílico} (\%) = \frac{[éter \text{ diisopropílico}]f}{[acetona]f + [propeno]f + [éter \text{ diisopropílico}]f} \times 100 \quad (2.6.)$$

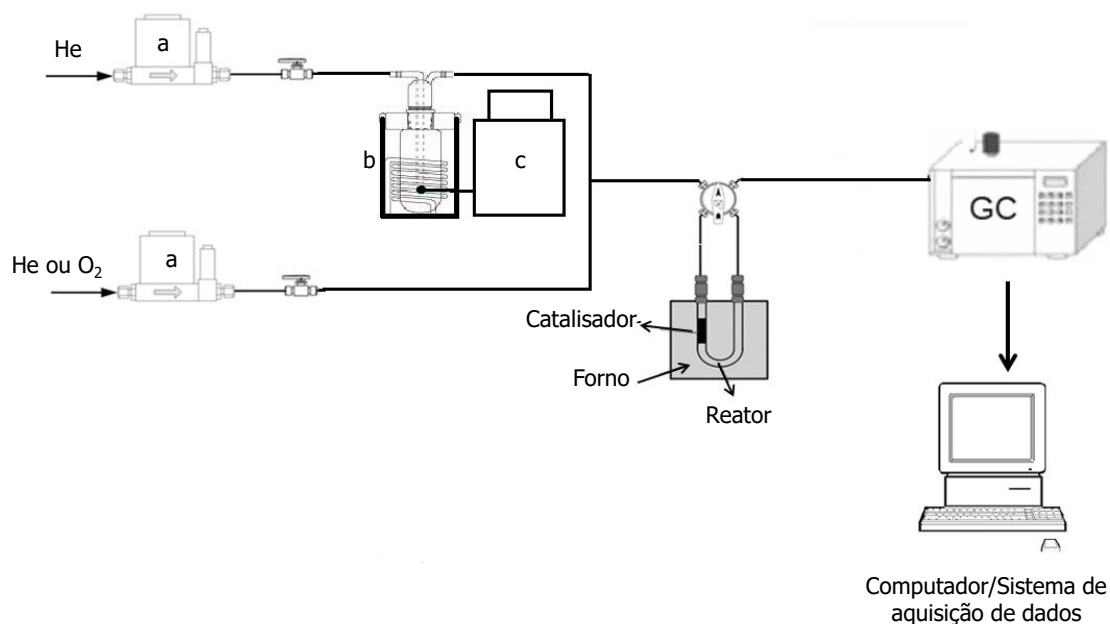


Figura 2.9. Esquema da montagem experimental para a reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol.

2.3. ESTUDOS CATALÍTICOS

2.3.1. OXIDAÇÃO PARCIAL OU ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

A reação de oxidação do metano foi inicialmente estudada usando O₂ (ar reconstruído, AirLiquide) como agente oxidante, em contínuo e à pressão atmosférica, num reator de quartzo em U, usando-se para tal uma mistura gasosa contendo CH₄ (28%), O₂ (14%) e N₂ (58%). Foi também estudado o efeito do agente oxidante usando adicionalmente para tal o óxido nitroso ou o dióxido de carbono em que as misturas gasosas continham as seguintes composições: CH₄ (3%), N₂O (3%) e He (94%), no caso da reação com o N₂O e CH₄ (5%), CO₂ (5%) e He (90%), para o caso da reação com o CO₂. Os fluxos dos gases envolvidos foram controlados por debitômetros mássicos. O reator foi colocado num forno tubular, sendo a temperatura controlada por um termopar colocado junto ao “leito” catalítico. A reação foi estudada numa gama alargada de GHSV (do inglês *Gas Hourly Space Velocity*) (GHSV, mL de CH₄/g de catalisador por h) de 8500-70000, e foram usadas quantidades de 20 a 100 mg de catalisador em cada ensaio. A composição do gás à saída foi analisada *online* por cromatografia gasosa utilizando uma coluna Restek ShinCarbon ST (L=2.0 m, ϕ =1/8 in., ID=1mm, 100/200 mesh) e um cromatógrafo gasoso da marca Agilent 4890D com um detetor de condutividade térmica (TDC). A injeção *online* implicou o uso de uma válvula de 6 portas com um *loop* de 0.250 μ L.

A conversão de metano foi calculada para cada catalisador bem como a seletividade para cada produto obtido foram calculadas com recurso às equações (2.7-2.11):

$$Conv. CH_4(\%) = \frac{[CH_4]_i - [CH_4]_f}{[CH_4]_i} \times 100 \quad (2.7.)$$

$$Sel. CO(\%) = \frac{[CO]_f}{[CH_4]_i - [CH_4]_f} \times 100 \quad (2.8.)$$

$$Sel. H_2(\%) = \frac{[H_2]_f}{2 \times ([CH_4]_i - [CH_4]_f)} \times 100 \quad (2.9.)$$

$$Sel. CO_2(\%) = \frac{[CO_2]_f}{[CH_4]_i - [CH_4]_f} \times 100 \quad (2.10.)$$

$$Sel. C_xH_y(\%) = \frac{[C_xH_y]_f}{[CH_4]_i - [CH_4]_f} \times 100 \quad (2.11.)$$

onde [CH₄]_i corresponde à concentração inicial, e [CH₄]_f, [CO]_f, [CO₂]_f, [H₂]_f e [C_xH_y]_f são as concentrações finais.

2.3.2. HIDROGENAÇÃO DO 2-METIL-1,3-BUTADIENO (ISOPRENO)

A hidrogenação de 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) foi escolhida como reação modelo, pois é um composto livre de oxigênio e ao mesmo tempo, dois dos produtos da reação de hidrogenação, o 2-metil-2-buteno e o 2-metil-1-buteno os principais substratos para a produção do éter *terc* metil amílico (TAME), que é um aditivo oxigenado utilizado nas gasolinas (substituto do chumbo). A reação de hidrogenação do isopreno foi estudada num reator de quartzo em U (tipo plug-flow), em contínuo e à pressão atmosférica utilizando-se para tal uma mistura de 3-4 % de isopreno em hidrogênio (H₂, Air Liquide K, pureza 99.9995%) (H₂/isopreno=3). A composição do gás à saída foi analisada *online* por cromatografia gasosa num cromatógrafo marca Agilent 7280D com um detetor de ionização de chama (FID). Foi posteriormente calculada a conversão de isopreno para cada catalisador assim como a seletividade para cada produto obtido tendo em conta o número de carbonos efetivos ¹⁸ de cada um [2-metil-2-buteno (2M2B), 2-metil-1-buteno (2M1B), 3-metil-1-buteno (3M1B) e 2-metilbutano (ISOP)]. Para tal foram usadas as seguintes equações (2.12-2.16).

$$Conv. Isopreno (\%) = \frac{[2M2B]f + [2M1B]f + [3M1B]f + [ISOP]f}{[2M2B]f + [2M1B]f + [3M1B]f + [ISOP]f + [isopreno]f} \times 100 \quad (2.12.)$$

$$Sel. 2M2B (\%) = \frac{[2M2B]f}{[2M2B]f + [2M1B]f + [3M1B]f + [ISOP]f} \times 100 \quad (2.13.)$$

$$Sel. 2M1B (\%) = \frac{[2M1B]f}{[2M2B]f + [2M1B]f + [3M1B]f + [ISOP]f} \times 100 \quad (2.14.)$$

$$Sel. 3M1B (\%) = \frac{[3M1B]f}{[2M2B]f + [2M1B]f + [3M1B]f + [ISOP]f} \times 100 \quad (2.15.)$$

$$Sel. ISOP (\%) = \frac{[ISOP]f}{[2M2B]f + [2M1B]f + [3M1B]f + [ISOP]f} \times 100 \quad (2.16.)$$

Para todas as reações estudadas (desidrogenação/desidratação do 2-propanol, oxidação ou acoplamento oxidativo do metano e hidrogenação do 2-metil-1,3-butanodieno) os valores obtidos apresentam uma confiança superior a 95%. A quantidade de amostra foi selecionada de modo a que processos externos de transporte de massa e calor não tivessem interferência na velocidade da reação, aplicando critérios experimentais adequados, como aqueles definidos por Froment e Bischoff ¹⁹ ($\Delta PCH_4 < 1 \times 10^{-4}$ atm; $(\Delta T)_{max} < 1$ K).

2.4. BIBLIOGRAFIA

- (1) Herrera-Becerra, R.; Rius, J. L.; Zorrilla, C. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2010**, *100*, 453.
- (2) Zhang, C. Q.; Tu, J. P.; Huang, X. H.; Yuan, Y. F.; Wang, S. F.; Mao, F. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *457*, 81.
- (3) Worayingyong, A.; Kangvansura, P.; Ausadasuk, S.; Praserttham, P. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *315*, 217.
- (4) Irusta, S.; Pina, M. P.; Menendez, M.; Santamaria, J. *Journal of Catalysis* **1998**, *179*, 400.
- (5) <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm> 2014-11-25.
- (6) http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope 2014-11-30.
- (7) <http://micelectro.fc.ul.pt/page2/page2.html> 2014-11-26.
- (8) Busca, G. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 191.
- (9) Sun, C. H.; Berg, J. C. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *105*, 151.
- (10) Tamura, M.; Shimizu, K.; Satsuma, A. *Applied Catalysis A-General* **2012**, *433*, 135.
- (11) Bailly, M. L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J. M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 413.
- (12) Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *218*, 81.
- (13) Kassner, P.; Baerns, M. *Applied Catalysis A-General* **1996**, *139*, 107.
- (14) Peng, L. M.; Grey, C. P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *116*, 277.
- (15) Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Delmon, B., Yates, J. T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1989**; Vol. 51.
- (16) Aramendia, M. A.; Borau, V.; Garcia, I. M.; Jimenez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. *Applied Catalysis A-General* **1999**, *184*, 115.
- (17) Martin, D.; Duprez, D. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *118*, 113.
- (18) Scanlon, J. T.; Willis, D. E. *Journal of Chromatographic Science* **1985**, *23*, 333.
- (19) Froment, G. F.; Bischoff, K. B. *Chemical reactor analysis and design*; John Wiley & Sons: New York, **1979**.

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS E ÓXIDOS BIMETÁLICOS

CONTÉUDO

3.1. NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	83
3.2. ÓXIDOS BIMETÁLICOS NANOESTRUTURADOS	90
3.3. CONCLUSÃO	111
3.4. BIBLIOGRAFIA	111

Neste capítulo são apresentados todos os resultados obtidos para a preparação de nanopartículas de compostos intermetálicos (CI) e óxidos bimetálicos através das diferentes metodologias de síntese descritas e discutidas na introdução e na parte experimental, as quais nunca tinham sido aplicadas à formação de nanopartículas de compostos intermetálicos contendo elementos do bloco f , com a exceção do composto SmCo_5 .

Esta abordagem é tanto mais importante se pensarmos nas diferentes aplicações tecnológicas e catalíticas dos compostos intermetálicos binários contendo elementos do bloco f e a necessidade de se potenciar as mesmas. Nesse sentido, os estudos incidiram sobre os compostos intermetálicos de cobre, numa primeira abordagem o LaCu_2 , seguindo-se o CeCu_2 e o SmCu_2 . Outros compostos como o LaNi_5 , o SmCo_5 e o DyFe_3 foram também preparados

No caso da preparação de nanopartículas óxidos bimetálicos, o principal método utilizado foi o método sol-gel. Embora tenha sido possível a sua obtenção por métodos envolvendo mais de uma etapa de síntese.

3.1. NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

3.1.1. LnCu_2 ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Sm}$)

Para a síntese de nanopartículas de compostos intermetálicos binários de cobre e lantanídeos foram utilizadas quatro metodologias: o método de bio-redução, do poliol, solvotérmico e a técnica de electrofiação. No caso do **método de bio-redução**, tendo em consideração o que já tinha sido apresentado anteriormente na literatura ^{1,2}, pensou-se que seria fácil extrapolá-lo a outros compostos, neste caso compostos de lantanídeos com cobre. Tal facto não sucedeu. As análises de SEM-EDS mostram que a percentagem de lantânio nas amostras é muito reduzida, independentemente do agente redutor usado. Uma possível explicação é o lantânio ter sido preferencialmente coordenado ao ácido gálico/ácido tânico ocasionando a sua remoção parcial durante as lavagens do produto. Também foram detetados os metais constituintes da solução tampão, concluindo-se assim que o processo de lavagem não é eficiente e que remove grande parte do produto pretendido devido à coordenação ao ácido gálico/ácido tânico.

A baixa ou nenhuma cristalinidade das amostras de LaCu_2 obtidas por este método levou a que se procedesse a um tratamento térmico em atmosfera inerte, visando a remoção da fração orgânica detetada nas amostras sem tratamento adicional e atribuível ao agente redutor utilizado (ácido gálico ou ácido tânico). No entanto, a análise das amostras por XRD mostra apenas as riscas de difração correspondentes a Cu_2O e CuO ($\approx 15\text{-}20\text{ nm}$) [Figura 3.1 (a)]. Nenhuma outra fase contendo o elemento do bloco *f* ou uma fase intermetálica contendo lantânio foi detetada. Este resultado está em consonância com o fraco teor de La detetado por SEM-EDS para estas amostras. Na Figura 3.1 (b) é apresentada uma das imagens de SEM obtidas para o produto resultante do método de bio-redução.

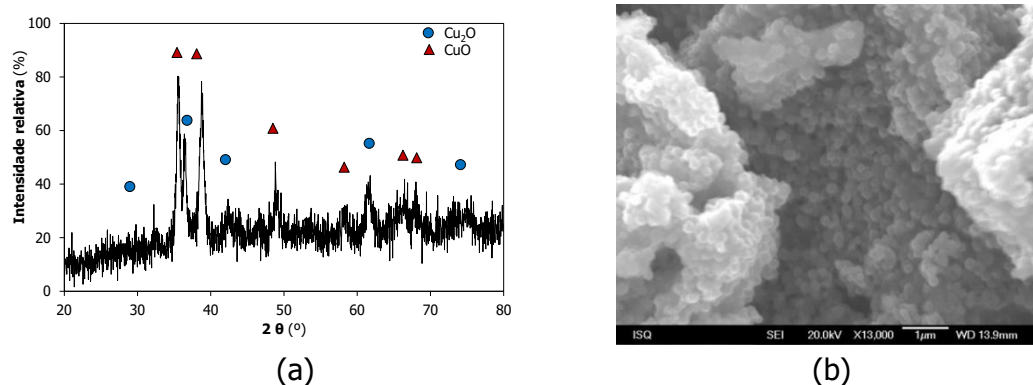


Figura 3.1. Amostra de LaCu_2 após tratamento térmico a 300 °C sob argon: (a) Difratoograma de XRD; (b) Imagem de SEM.

Assim sendo, tendo em conta os resultados obtidos, pode-se afirmar que com o método de bio-redução não foi possível obter nanopartículas de compostos intermetálicos, por exemplo LaCu_2 , ao contrário do que era expectável e tendo em conta o que está descrito na literatura ²⁻⁵, tendo este método sido preterido em favor de outros em que tal foi possível; nomeadamente os métodos do poliol e solvotérmico.

No que diz respeito ao **método do poliol**, este tem sido largamente usado para a obtenção de nanopartículas monometálicas, ligas metálicas binárias/ternárias bem como de compostos intermetálicos. Schaak e seus colaboradores efetuaram inúmeros estudos visando a síntese em solução de compostos intermetálicos binários e ternários contendo metais de transição *d* através deste método ⁶⁻¹⁰. Esta abordagem foi recentemente extrapolada à obtenção de nanopartículas de compostos intermetálicos com elementos do bloco *f*, nomeadamente SmCo_5 ¹¹⁻¹⁶. Também Kumar e seus colegas ¹⁰ publicaram a síntese do composto intermetálico Mg_2Ni através do método do poliol. Em virtude da similitude entre o potencial de oxirredução do Mg e os dos lantanídeos, e tendo em consideração esse estudo, foi decidido aplicar esta metodologia para a preparação de nanopartículas do composto intermetálico de LaCu_2 . Às amostras obtidas pelo método poliol foi decidido submetê-las um tratamento térmico a 900 °C sob atmosfera inerte de modo a aumentar a cristalinidade das mesmas, incrementando também se possível a fase intermetálica.

Na Figura 3.2 são apresentadas algumas imagens obtidas por microscopia eletrónica após tratamento a 900 °C sob atmosfera inerte (a razão entre os metais é próxima do esperado $\text{Cu/La}=2$). Para todas elas é possível observar nanopartículas com uma morfologia esférica. Em TEM é possível observar a formação de nanopartículas, com tamanhos que variam entre 7 nm (as mais pequenas) e 30 nm (as partículas maiores), por EDS verificou-se que as partículas têm na sua composição lantânio e cobre. Os resultados obtidos com a utilização do solvente etilenoglicol (EG) ou tetraetilenoglicol (TEG) não mostram diferenças significativas.

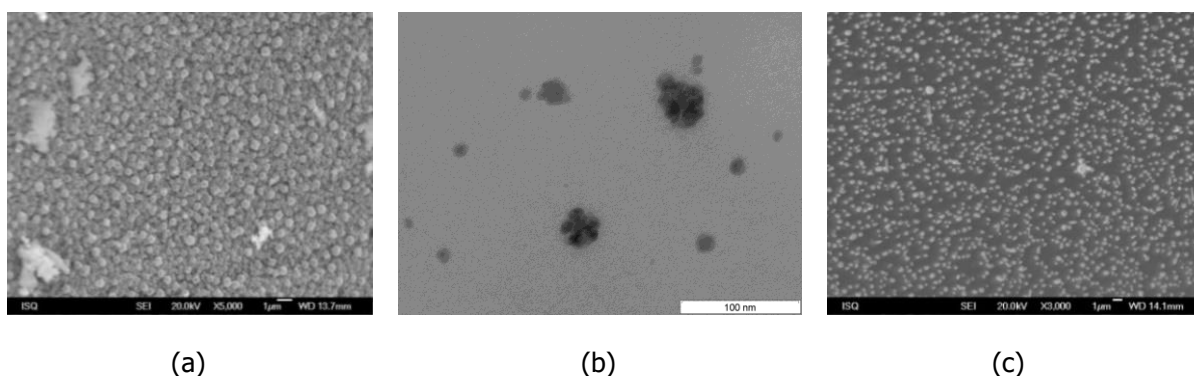


Figura 3.2. Caracterização por SEM das amostras LaCu_2 obtidas pelo método do poliol após tratamento a 900 °C em atmosfera inerte: (a) Imagem de SEM (x5000) e (b) TEM (100 nm) para a amostra em etilenoglicol e (c) Imagem de SEM (x3000), em tetraetilenoglicol.

No entanto, a análise por difração de raios X não mostra nenhuma fase que corresponda à formação do composto intermetálico LaCu_2 mas, tal resultado não é incomum e já foi referenciado na literatura para outras amostras ¹⁷. Este facto é normalmente atribuído à pequena dimensão das partículas formadas.

Uma vez que com o tratamento em atmosfera inerte não foi conclusivo tentou-se uma via indireta em duas etapas: i) um tratamento oxidativo (que comprovou formação das fases oxidadas correspondentes à oxidação do LaCu_2), ii) seguido de um tratamento redutor; neste caso com duas variantes, sob hidrogénio puro e sob hidrogénio assistido por um agente oxofílico, neste caso optou-se por cálcio metálico em grande excesso. Após as análises por XRD verifica-se que: i) do tratamento oxidante resulta a formação de um óxido bimetalico (detetadas as fases CuO e La_2CuO_4) já referenciada anteriormente ¹⁸ e característico se o precursor for LaCu_2 , ii) do tratamento redutor com H_2 resulta a formação de Cu e La_2O_3 e que apenas iii) após tratamento com H_2 assistido por Ca é possível observar a formação de fase intermetálica LaCu_2 (25 ± 3 nm) (Figura 3.3).

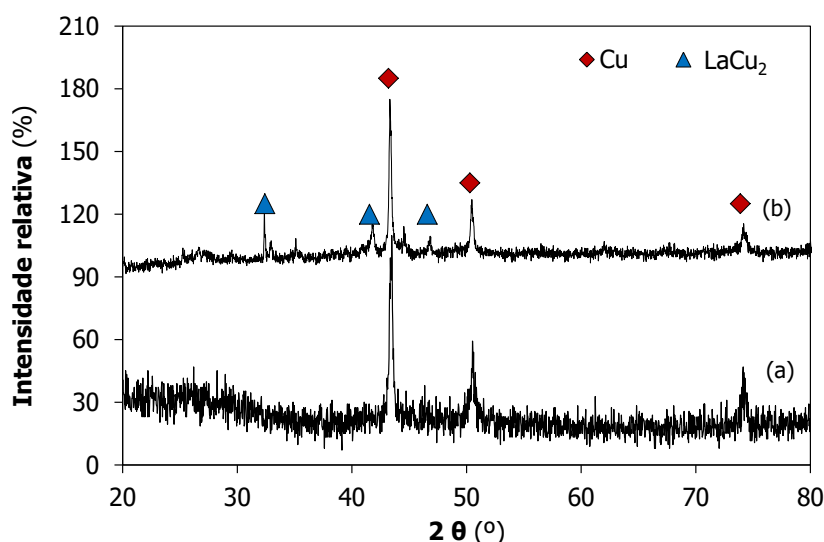


Figura 3.3. Difratoograma de XRD correspondente para a amostra LaCu_2 após (a) tratamento em atmosfera inerte (b) tratamento redutor na presença de cálcio metálico.

Já foi referido anteriormente que os resultados obtidos pelo método do poliol não variam muito com a variação do solvente (EG ou TEG). O mesmo aconteceu aquando do uso do **método solvotérmico**, embora com este se observem diferenças em termos da morfologia das nanopartículas, (Figura 3.4). Após o tratamento em atmosfera inerte as análises de SEM/EDS demonstram que a utilização de EG leva à formação de nanopartículas de forma esférica [Figura 3.4 (a)] e no caso do 1-butanol [Figura 3.4 (b)] as nanopartículas possuem uma forma de filamentos. Para as amostras sintetizadas em EG com adição de NaOH ou em TEG [Figura 3.4 (c)] estas têm forma alongada. Nos dois últimos casos a

morfologia é igual mesmo quando se altera o elemento do bloco *f*. Na literatura é referenciado que o solvente pode ter um efeito na forma das nanopartículas¹⁹ e que o tipo de agente protetor influencia o tamanho das partículas^{20,21}. Os resultados obtidos confirmam isso. Por outro lado, no caso da adição de hidróxido de sódio, que é referido na literatura como favorecendo e permitindo um controlo da velocidade de redução dos sais metálicos^{20,22}, não foram observadas diferenças significativas, nem a formação da fase intermetálica LaCu_2 .

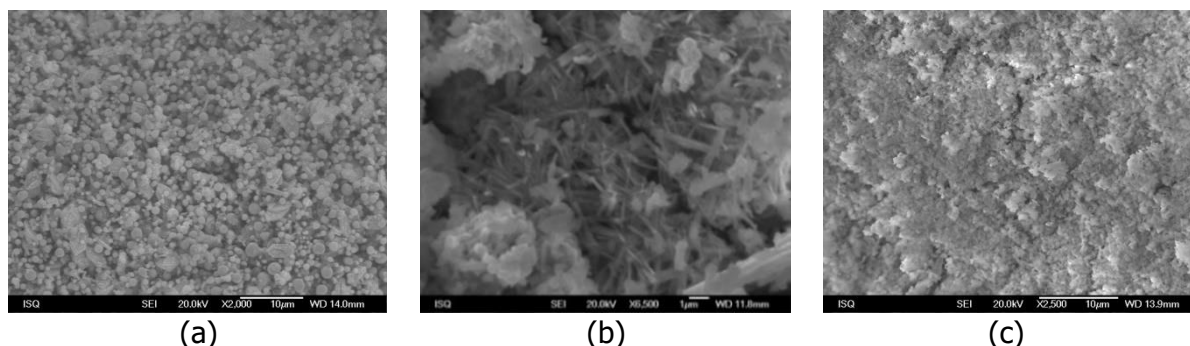


Figura 3.4. Imagens de SEM das amostras de LaCu_2 obtidas pelo método solvotérmico (a) LaCu_2 em EG sem adição de NaOH; (b) LaCu_2 em 1-butanol; (c) LaCu_2 em EG com adição de NaOH e em TEG após tratamento a 900 °C em atmosfera inerte.

Tendo em conta o bom resultado obtido para LaCu_2 , o tratamento redutor na presença de cálcio foi no caso do método solvotérmico extrapolado para outras amostras de cobrelantanídeo, CeCu_2 e SmCu_2 . No entanto, os resultados obtidos não mostram a formação das fases intermetálicas correspondentes. Tal facto parece indiciar que, apesar das semelhanças entre os métodos poliol e solvotérmico, é necessário um diferente ajuste nos parâmetros do tratamento redutor que não foi possível otimizar. Resumindo pode-se afirmar que é possível obter nanopartículas de LnCu_2 , tanto pelo método do poliol como pelo método solvotérmico. Em termos da morfologia ou dimensão das partículas obtidas não foram observadas alterações significativas que levem a optar por um dos métodos. No entanto em termos experimentais/práticos o método solvotérmico apresenta maior facilidade de execução.

Finalmente, a **técnica de eletrofiação**. Os resultados obtidos mostram que também aqui após um tratamento oxidativo seguido de um tratamento redutor com cálcio metálico é possível obter a fase intermetálica LaCu_2 . No entanto, mais uma vez, não foi possível extrapolar com sucesso a outros compostos intermetálicos, nomeadamente CeCu_2 .

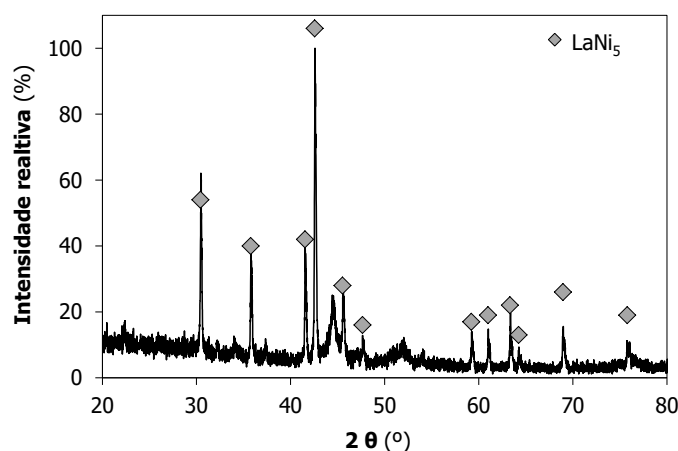
Em suma, a formação de nanopartículas do composto intermetálico LaCu_2 foi conseguida através de diferentes métodos sempre com tamanhos de partículas inferiores a 30 nm. O que é um excelente resultado. Convém também realçar que embora só tenha sido possível comprovar a formação do composto intermetálico após tratamento redutor, não

pode ser descartada que sua formação não tenha ocorrido antes do referido tratamento. Na literatura, o único caso descrito refere-se ao composto intermetálico SmCo_5 ^{12,16,23,24}. Na maioria destes estudos não é apresentado um difratograma de XRD, apresentando-se apenas e só após um tratamento redutor (“*annealing*”). Além disso após o tratamento oxidativo destas amostras (ver secção 3.2.1.1) foram obtidas as fases características da oxidação dos compostos intermetálicos correspondentes, o que nos leva a afirmar que este resultado é bastante promissor e pode abrir o caminho para a síntese de variados compostos intermetálicos nanoestruturados contendo elementos do bloco *f*.

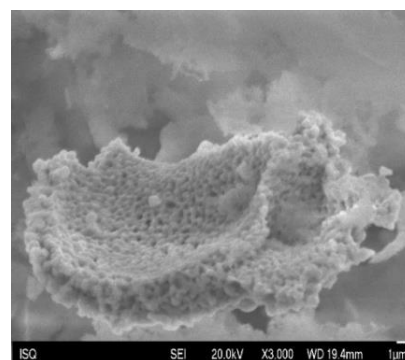
3.1.2. LnNi_5 ($\text{Ln}=\text{La, Sm, Dy}$)

Para a síntese de nanopartículas de compostos intermetálicos binários de níquel e lantanídeos foram utilizadas duas metodologias: o método solvotérmico e a técnica de eletrofição. A análise de XRD demonstrou que todas as amostras eram amorfas. Tal facto levou a que fosse utilizado o tratamento em duas etapas (oxidação-redução assistida com Ca) que demonstrou eficácia para LaCu_2 .

Do tratamento redutor sob H_2 puro resulta apenas a formação de Ni metálico e de óxidos de lantanídeos (La_2O_3 , Sm_2O_3 ou Dy_2O_3). Do tratamento redutor sob H_2 na presença de cálcio metálico, resulta a formação da fase intermetálica LaNi_5 (≈ 40 nm) nanoestruturada (Figura 3.5). Podemos mais uma vez concluir que a presença de cálcio metálico é essencial para potenciar a formação da fase intermetálica cristalina. O facto de este poder competir com o elemento do bloco *f* para o oxigénio (formando-se o óxido e/ou hidróxido de cálcio) minimiza a formação de óxidos de lantanídeos direcionando a reação para a formação da fase intermetálica cristalina.



(a)



(b)

Figura 3.5. Difratograma de XRD (a) e Imagem de SEM (b) da amostra LaNi_5 obtida por eletrofição após tratamento redutor a 900°C sob H_2 e na presença de cálcio metálico.

No entanto, no caso dos outros compostos intermetálicos de níquel (DyNi_5 e SmNi_5), esta abordagem e para as mesmas condições experimentais não produziu os resultados esperados, apenas se observando a formação de Ni metálico. Por outro lado, o composto intermetálico binário LaNi_5 apenas foi obtido através da técnica de eletrofição. A não formação deste composto intermetálico através do método solvotérmico foi uma surpresa e indiciar uma necessidade diferente de otimizar os parâmetros do tratamento redutor.

3.1.3. SmCo_5

A preparação do composto intermetálico SmCo_5 ¹¹⁻¹⁴ tem sido muito estudada devido às suas propriedades magnéticas (magneto permanente). Os estudos efetuados sobre diferentes amostras, provenientes de diferentes sínteses (método solvotérmico ou eletrofição), mostraram que o tratamento redutor apenas sob H_2 puro não é suficiente para a formação da fase intermetálica cristalina, tendo sido observadas as fases de cobalto metálico e de Sm_2O_3 (20 ± 2 nm) (Figura 3.6 a). No entanto, o composto intermetálico SmCo_5 é obtido após um tratamento redutor com hidrogénio na presença de cálcio metálico. A análise de XRD confirmou a sua formação para os dois métodos utilizados (Figura 3.6 b). O tamanho das partículas é também muito semelhante (20-25 nm). A Figura 3.7 mostra a morfologia do composto intermetálico SmCo_5 .

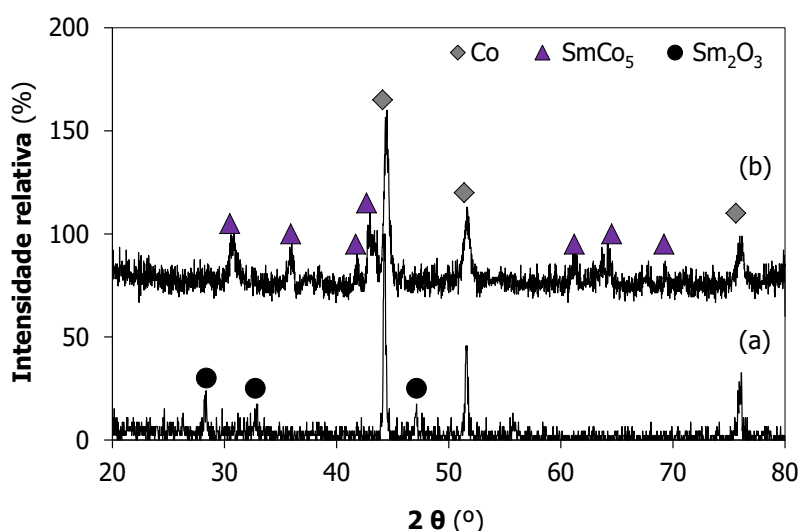


Figura 3.6. Difratoograma de XRD da amostra SmCo_5 obtida por solvotérmico e eletrofição após (a) tratamento redutor a 900 °C sob H_2 (b) tratamento redutor a 900 °C sob H_2 e na presença de cálcio metálico.

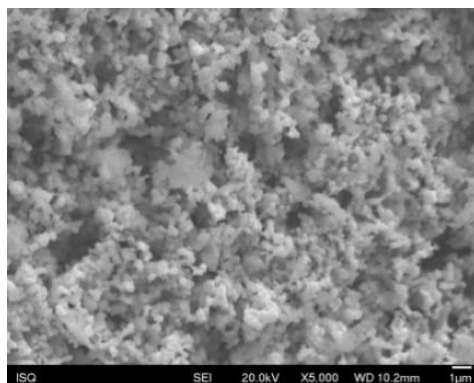


Figura 3.7. Imagem de SEM da amostra SmCo_5 obtida por eletrofição após tratamento redutor a 900°C sob H_2 e na presença de cálcio metálico.

3.1.4. DyFe_3

O composto intermetálico binário de DyFe_3 possui importantes propriedades elétricas e com inúmeras aplicações, como tal é importante poder sintetizá-lo através de métodos de bancada para a obtenção de nanopartículas. Para a síntese deste composto intermetálico foram utilizadas duas metodologias: o método solvotérmico e a técnica de eletrofição.

Através das imagens de TEM ($<10\text{ nm}$) e SEM é possível verificar a formação das nanopartículas DyFe_3 , tendo as análises de EDS confirmado a presença dos dois metais (Figura 3.8).

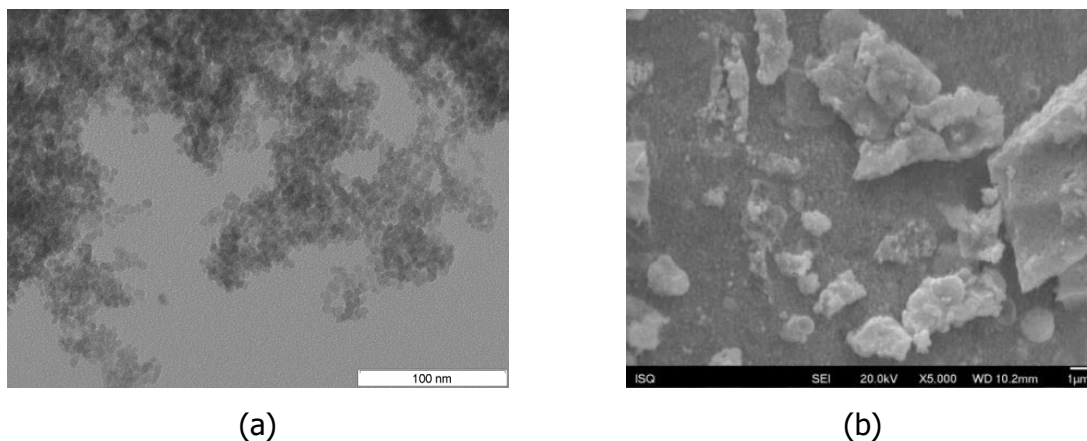


Figura 3.8. (a) Imagem de TEM e (b) Imagem de SEM (x5000) da amostra DyFe_3 obtida pelo método solvotérmico após tratamento sob atmosfera inerte.

A Figura 3.9 (a) comprova que um tratamento redutor apenas sob H_2 puro é insuficiente para a obtenção da fase intermetálica. Enquanto, tal como para os compostos intermetálicos LaNi_5 e SmCo_5 , a redução na presença de cálcio metálico é eficaz, resultando na formação de DyFe_3 ($25 \pm 5\text{ nm}$) (Figura 3.9 b).

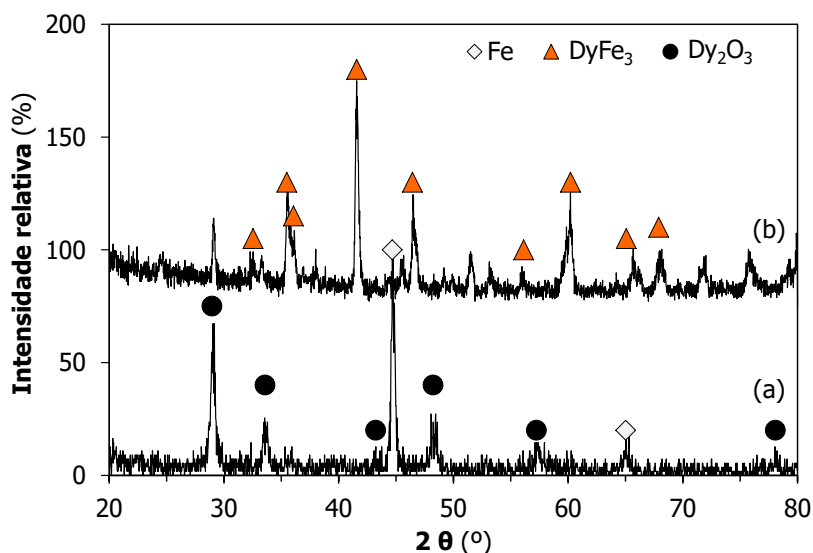


Figura 3.9. Difratoograma de XRD da amostra DyFe₃ (a) obtida por solvotérmico após tratamento redutor a 900 °C sob H₂; (b) obtida por eletrofaiação reduzida a 1000 °C sob H₂ puro na presença de cálcio metálico.

Através dos métodos selecionados para a obtenção de nanopartículas dos compostos intermetálicos foram obtidos os seguintes compostos: LaCu₂, LaNi₅, SmCo₅ e DyFe₃. Dado a impossibilidade de se comprovar a formação da fase intermetálica devido à dimensão e dispersão das nanopartículas, optou-se por uma via indireta através de um tratamento oxidativo seguido de um tratamento de redução seletiva na presença de cálcio metálico que se revelou importante neste processo.

Comparando os métodos do poliol, solvotérmico e electrofaiação, não foram observadas diferenças significativas em termos da morfologia, forma ou tamanho das partículas: a escolher seria de optar pela técnica de eletrofaiação que permite obter os compostos com menos etapas.

3.2. ÓXIDOS BIMETÁLICOS NANOESTRUTURADOS

3.2.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.2.1.1. Cu- ELEMENTO DO BLOCO *f* (La, Ce, Sm, Th)

Para a síntese destes óxidos bimetálicos foram utilizados três métodos diferentes: o método do poliol, o método solvotérmico, a técnica de electrofaiação e o método sol-gel. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Figura 3.10 e na Tabela 3.1. É importante também referir que após calcinação das amostras e independentemente do método utilizado os teores medidos de carbono são vestigiais (%C <0,5%).

Na Figura 3.10 são apresentadas as imagens de SEM. Estas mostram a morfologia dos óxidos bimetálicos Cu-Ln (Ln=La, Ce, Sm) e o óxido bimetalico de cobre-tório, onde é possível observar as estruturas constituídas por nanopartículas. De referir que a morfologia observada é muito similar mesmo quando se troca o elemento do bloco *f*.

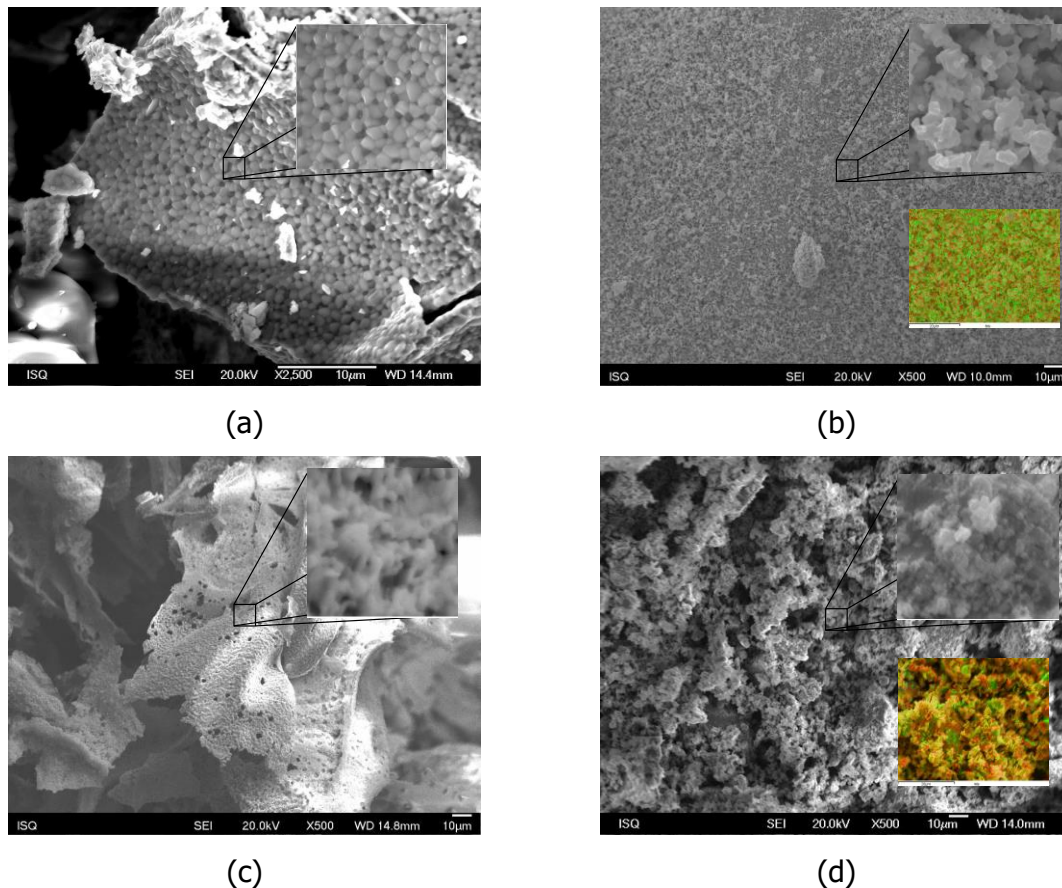


Figura 3.10. Imagens de SEM: (a) óxido bimetalico de cobre-lantânio obtido pelo método do poliol (inserção: ampliação x6500); (b) óxido bimetalico de cobre-samário obtido pelo método solvotérmico (em EG + NaOH ou em TEG), (inserção: ampliação x10000; mapeamento, verde para o Cu, vermelho para o Sm); (c) óxido bimetalico de cobre-cério obtido por eletrofiação (inserção: ampliação x18000); e (d) óxido bimetalico de cobre-cério obtido por método sol-gel (ampliação x5000; mapeamento, verde para o Cu, vermelho para o Ce).

Em termos da morfologia das amostras é notório que estas são constituídas por nanopartículas que se encontram agregadas, o que pode estar diretamente relacionado com a temperatura/tempo de calcinação (Figura 3.10). No entanto a análise por EDS de diferentes regiões de partículas da mesma amostra confirma que não existem apenas nanopartículas de óxido de cobre ou da outra fase óxida do elemento do bloco *f* e que nas diferentes partículas analisadas estão sempre presentes os dois metais. É também possível afirmar que dependente do método de síntese, a morfologia dos óxidos bimetalicos de Cu-elementos do bloco *f* e o tamanho relativo das partículas varia. A morfologia dos óxidos

bimetálicos obtidos tanto pelo método do poliol como pela eletrofiliação apresentam uma estrutura mais aberta enquanto nos outros dois métodos a estrutura parece ser mais compacta (Figura 3.10, Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Caracterização dos óxidos bimetálicos de Cu-elemento do bloco *f* calcinados a 900 °C.

Método	Amostra	Raios X	SEM-EDS	
		Fases observadas	Tamanho das partículas (nm)	
Políol	LaCu ₂ em EG	La ₂ CuO ₄ ; CuO	26±3	LaCu _{2,1} O _{2,4}
	LaCu ₂ em TEG	La ₂ CuO ₄ ; CuO	22±2	LaCu _{2,1} O _{2,4}
Solvotérmico	LnCu ₂ em EG com NaOH	Ln=La: La ₂ CuO ₄ ; CuO Ln=Ce: CeO ₂ ; CuO	30±3 21±1	LaCu _{2,1} O _{2,4} CeCu _{2,4} O _{2,8}
	LaCu ₂ em TEG	La ₂ CuO ₄ ; CuO	26±2	LaCu _{0,6} O _{0,2}
	SmCu ₂ em EG com NaOH ou TEG	Sm ₂ CuO ₄ ; CuO	19±5	SmCu _{2,4} O _{3,8}
Eletrofiliação	LaCu ₂	La ₂ CuO ₄ ; CuO	29±2	LaCu _{0,7} O _{2,3}
	CeCu ₂	CeO ₂ ; CuO	31±2	CeCu _{1,7} O _{2,1}
Sol-gel	LaCu ₂	La ₂ CuO ₄ ; CuO	32±2	LaCu _{0,58} O _{3,1}
	CeCu ₂	CeO ₂ ; CuO	36±3	CeCu _{1,6} O _{1,7}
	ThCu ₂	ThO ₂ ; CuO	28±2	ThCu _{1,95} O _{1,8}

O tamanho das partículas aumenta do seguinte modo: método solvotérmico (EG/NaOH) \approx método solvotérmico (TEG) < método poliol (EG) < método sol-gel < técnica de eletrofiliação.

A caracterização por difração de raios-X indica que, independentemente do método de síntese utilizado, as fases presentes são: La₂CuO₄ e CuO no caso das amostras de LaCu₂, CeO₂ e CuO para as amostras de CeCu₂, Sm₂CuO₄ e CuO nas amostras de SmCu₂ e por último de ThO₂ e CuO para a amostra de ThCu₂. O facto de não ocorrer a formação da fase óxida de Ce₂CuO₄ ou Th₂CuO₄ está relacionado com o estado de oxidação mais estável, que no caso de estes elementos do bloco *f* é +4 e não +3 como acontece para o lantânio e para o samário²⁵. Por outro lado, a formação de Ln₂CuO₄ em vez dos óxidos Ln₂O₃ é conhecido na literatura¹⁸. A oxidação controlada dos compostos intermetálicos binários de LnCu₂ (Ln=La, Ce, Sm) dá origem à formação do óxido bimetálico contendo a fase óxida ternária de Ln₂CuO₄/ CeO₂ e CuO, cuja estequiometria é LnCu₂O_{3,5} (4). O mesmo não acontece a uma liga com a mesma composição for submetida ao mesmo tratamento térmico.

Na Figura 3.11 são apresentados os difratogramas de XRD das amostras de óxidos bimetálicos de cobre-lantânio (Cu-La-O), de cobre-cério (Cu-Ce-O), de cobre-samário (Cu-Sm-O) e de cobre-tório (Cu-Th-O).

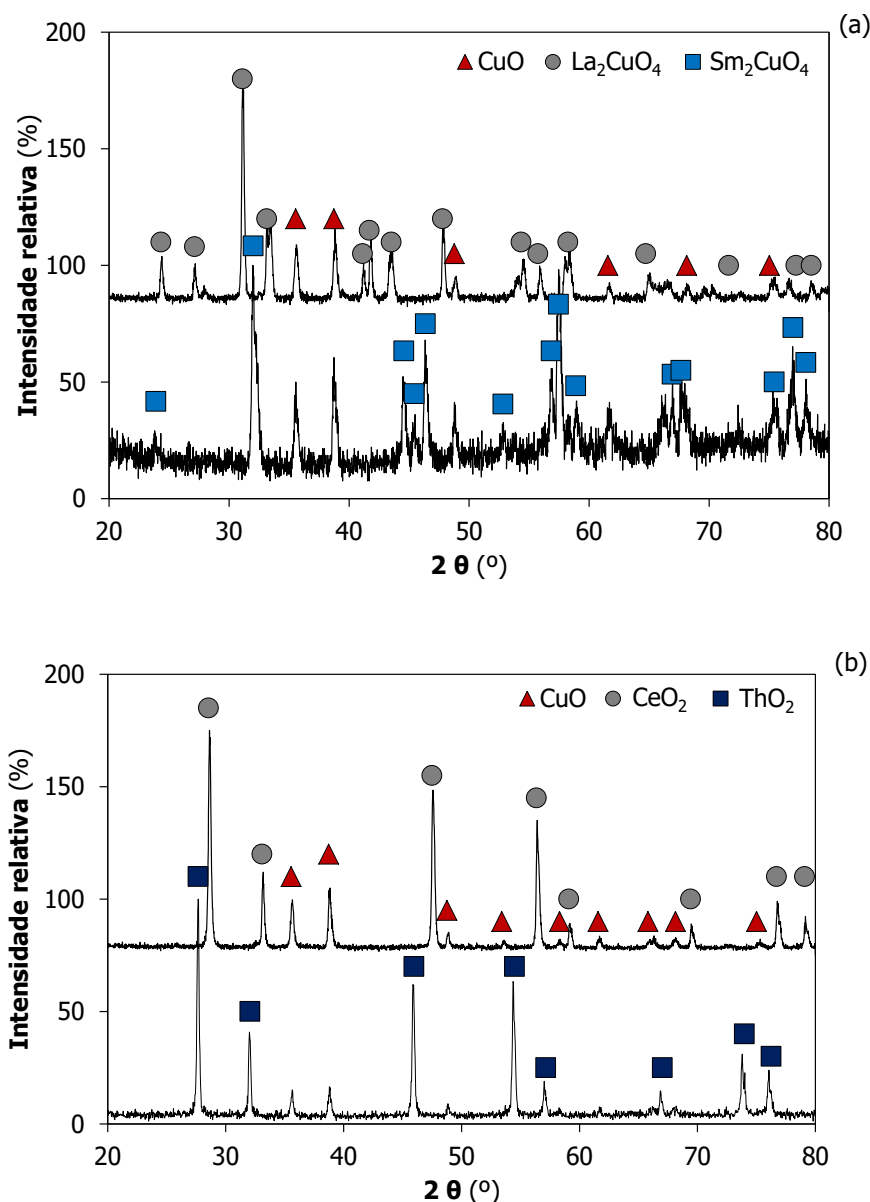


Figura 3.11. Difratomogramas de XRD representativos das amostras de óxidos bimetálicos (a) de cobre lantanídeo (Cu-La-O, Cu-Sm-O) e (b) de cobre-cério (Cu-Ce-O) e cobre-tório (Cu-Th-O) obtidos a 900 °C.

Para as amostras obtidas por eletrofação foi efetuado um estudo da temperatura de oxidação das fibras. No caso da amostra Cu-La calcinada a mais baixa temperatura (600 °C) foi observada a formação do oxocloreto de lantanídeo em vez da fase ternária obtida a 900 °C [Figuras 3.11 (a) e 3.12]. Tal acontece uma vez que a formação de oxocloreto de lantanídeos é termodinamicamente favorável a temperaturas inferiores a 700 °C ^{26,27}. No caso da amostra Cu-Ce as fases óxidas observadas são sempre CeO_2 e CuO [Figura 3.11 (b)] independentemente da temperatura de calcinação (600-900 °C).

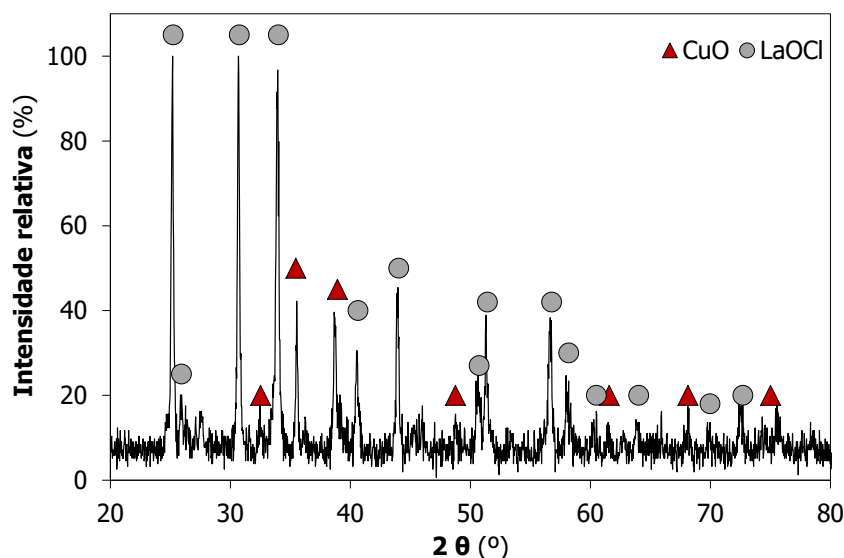


Figura 3.12. Difratoograma de XRD das fibras de cobre-lantânio calcinadas a 600 °C.

A análise semi-quantitativa por SEM-EDS obtida após calcinação a 900 °C mostra uma razão atômica entre os elementos muito próxima da razão teórica ($\text{Cu}/\text{Ln}=2$). Tendo em consideração as limitações da quantificação feita por EDS podemos conferir que obtivemos para a maioria dos casos observados a estequiometria desejada para as diferentes amostras.

3.2.1.2. Ni-ELEMENTO DO BLOCO f (La, Pr, Sm, Gd, Dy, Th, U)

Para a síntese destes óxidos bimetálicos foram utilizados três métodos diferentes: o método sol-gel, o método solvotérmico e a técnica de eletrofiação. No caso da amostra Ni-La obtida por eletrofiação foram estudadas algumas variações, nomeadamente, (i) preparação de algumas soluções utilizando um PVP de massa molecular superior ($M=1300000 \text{ g.mol}^{-1}$) e, para as fibras com PVP 40000 (ii) tratamentos de oxidação com uma taxa de aquecimento muito lenta (1 °C/min) e uma descida controlada de temperatura (1 °C/min). Destas duas variáveis, a diminuição da taxa de aquecimento/arrefecimento é aquela que vê efeito mais marcante na formação de nanofibras contendo Ni-elemento do bloco f (La, Pr, Gd, Dy, Th, U). A caracterização das amostras por SEM-EDS e XRD encontra-se resumida na Figura 3.13 e na Tabela 3.2.

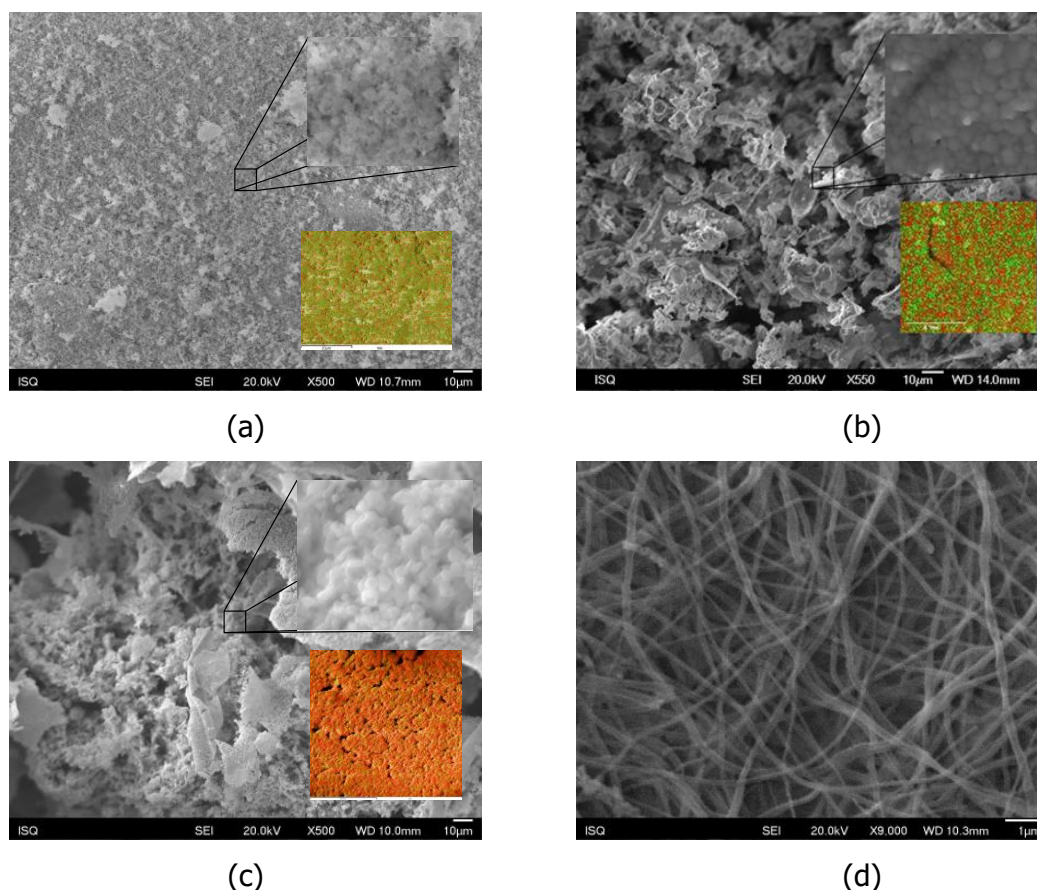


Figura 3.13. Imagens de SEM: (a) óxido bimetalítico de níquel-samário obtido pelo método solvotérmico (em EG + NaOH ou em TEG), (inserção: ampliação x10000; mapeamento, verde para o Ni, vermelho para o Sm); (b) óxido bimetalítico de níquel-gadolíneo obtido pelo método sol-gel (inserção de ampliação x25000 e mapeamento, Gd (vermelho) e Ni (verde)); (c) óxido bimetalítico de níquel-lantânio obtido por eletrofação aquecimento – 10 °C/min (inserção: ampliação x5000 com mapeamento da amostra, Ni (vermelho) e La (verde)); (d) óxido bimetalítico de níquel-lantânio obtido por eletrofação aquecimento – 1 °C/min.

Na Figura 3.13 é possível observar que morfologia das amostras dos óxidos bimetalíticos mostrou-se sensível ao método de preparação. No caso do método solvotérmico [Figura 3.13 (a)], as amostras são compactas e constituídas por nanopartículas, nos outros dois métodos [sol-gel e eletrofação, Figura 3.13 (b) e (c)] a estrutura das amostras é mais esponjosa (aberta), sendo que como as amostras obtidas por eletrofação derivam de fibras e a sua estrutura é mais laminar. No entanto em todos os casos é possível comprovar que são constituídas por nanopartículas de granulometria esférica, nas quais os dois metais estão presentes na sua composição. Pela técnica de eletrofação foi possível obter duas morfologias diferentes e dependentes da velocidade de aquecimento/arrefecimento da calcinação. Com uma velocidade de aquecimento superior (10 °C/min) é possível obter nanopartículas [Figura 3.13 (c)] enquanto uma velocidade de aquecimento muito lenta (1 °C/min) seguida de um arrefecimento também muito lento foi possível manter a estrutura de nanofibras [Figura 3.13 (d)]. De referir que a composição é igual nos dois casos, obtendo-se

as mesmas fases óxidas (Figura 3.15). Este facto experimental é muito importante porque, quem sabe, se não permitirá no futuro obter nanofibras de compostos intermetálicos contendo elementos do bloco *f*.

Através do mapeamento das amostras foi também possível comprovar a homogeneidade das mesmas. Estes óxidos bimetálicos apresentam uma morfologia que pode ser descrita como uma solução homogénea de nanopartículas de óxido de níquel e óxido de lantanídeo ou actínídeo, uma vez que ambos os elementos aparecem bem distribuídos em toda a superfície. As amostras obtidas pelo método sol-gel formam também calcinadas a 650 °C e o tamanho de partícula obtido é inferior comparativamente com a temperatura de calcinação a 900 °C.

Tabela 3.2. Caracterização dos óxidos bimetálicos de Ni-elemento do bloco *f* obtidos a 900 °C.

Método	Amostra	Raios X		SEM-EDS
		Fases	Tamanho das partículas (nm)	
Solvotérmico	LaNi ₅	NiO; LaNiO ₃	17±4	LaNi _{0,97} O _{2,41}
	GdNi	NiO; Gd ₂ O ₃	20±2	GdNi _{0,85} O _{2,15}
	SmNi ₅	NiO; Sm ₂ O ₃	24±2	SmNi _{4,5} O _{5,7}
Eletrofiliação	LaNi ₅	NiO; LaNiO ₃	30±2; 15±3	LaNi _{4,5} O _{5,9}
	DyNi ₅	NiO; Dy ₂ O ₃	35±5	DyNi _{5,0} O _{2,5}
Sol-gel	PrNi	NiO; Pr ₂ NiO ₄	71; 64	PrNi _{0,99} O _{2,7}
	GdNi	NiO; Gd ₂ O ₃	74; 56	GdNi _{0,95} O _{2,5}
	ThNi ₂	NiO / ThO ₂	29	ThNi _{2,1} O _{3,3}
	UNi ₂	NiO; UO ₃	67; 64	UNi _{1,99} O _{4,01}

A caracterização por difração de raios-X dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* demonstrou que independentemente do método de síntese existe a formação de óxido de níquel e de uma fase óxida contendo o elemento do bloco *f*, que no caso do LaNi₅, PrNi e UNi₂ (a 650 °C) é uma fase ternária, e no caso de SmNi₅, GdNi e do DyNi₅, o produto obtido é sempre Ln₂O₃ (Ln=Sm, Gd, Dy) (Figuras 3.14, 3.16 e 3.17).

A formação de *perovskites* do tipo LnNiO₃ (Ln = La, Pr, Nd) ocorre geralmente sob oxigénio à pressão atmosférica²⁸. É conhecido da literatura a dificuldade de sintetizar LnNiO₃ para Ln = Sm a Lu o que explica a não formação das fases SmNiO₃, GdNiO₃, e DyNiO₃ à pressão atmosférica²⁸⁻³¹.

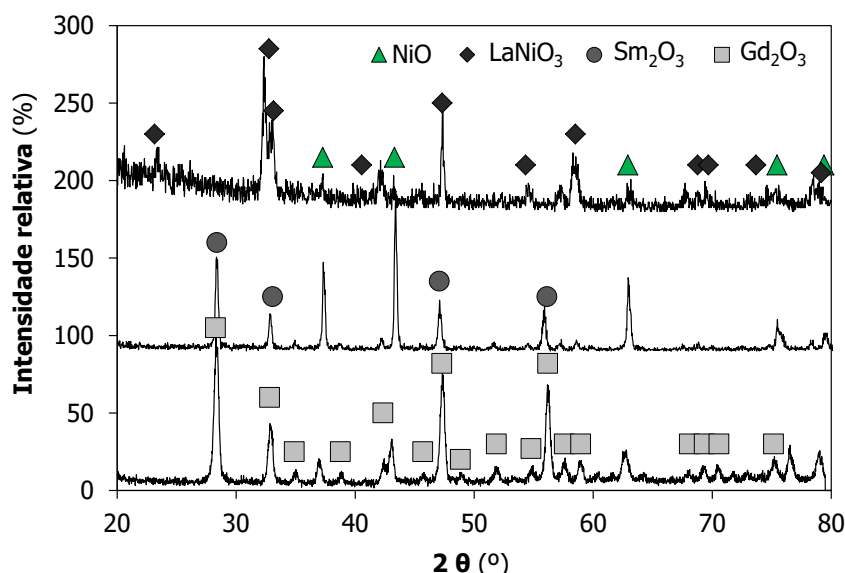


Figura 3.14. Espectros de XRD dos óxidos bimetálicos obtidas pelo método solvotérmico após calcinação a 900 °C: Ni-La-O, Ni-Gd-O e Ni-Sm-O.

Um estudo complementar do efeito da temperatura de calcinação foi feito para as amostras obtidas por eletrofiliação Ni-La-O e Ni-Dy-O. Os espectros de XRD obtidos após calcinação a 600-900 °C são apresentados nas Figuras 3.15 e 3.16, respectivamente. A baixa temperatura (450 °C) as amostras são amorfas, provavelmente devido à presença de polímero (PVP) proveniente das fibras que apenas se decompõe por completo a 500 °C (ver análise termogravimétrica das fibras, parte experimental).

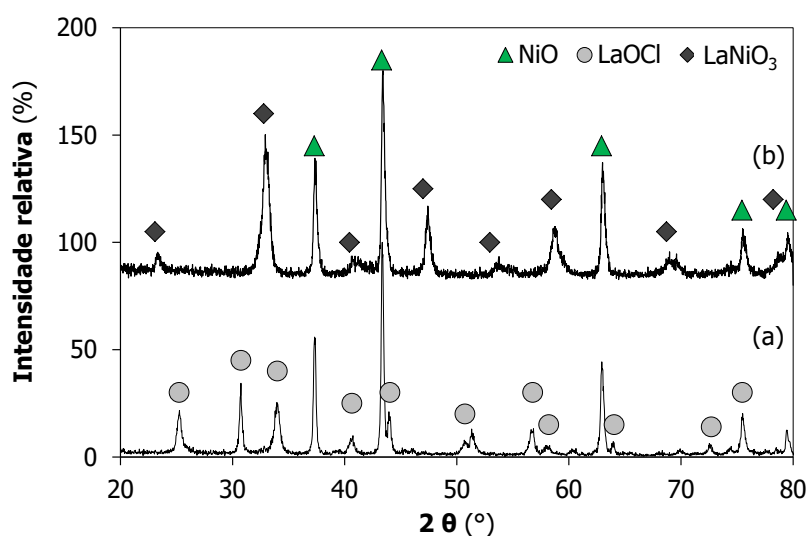


Figura 3.15. Espectros de XRD correspondentes ao estudo do efeito da temperatura de calcinação para amostra Ni-La obtida por eletrofiliação (a) 600 e 700 °C e (b) 800 e 900 °C.

A 600 °C e 700 °C observou-se a formação das fases cúbicas de óxido de níquel (≈ 30 nm) e oxocloreto de lantânio (≈ 25 nm). A formação do LaOCl quando se aumenta a temperatura é um resultado expectável uma vez que os precursores metálicos utilizados foram cloretos e é conhecido que a formação dos oxocloreto de lantanídeos é favorável termodinamicamente para temperaturas mais baixas que 700 °C ²⁶. Já a mais alta temperatura (800 °C e 900 °C) é observada a formação da fase *perovskite* LaNiO₃ e também a fase NiO. No caso do Ni-Dy não se verificou a formação do oxocloreto, uma vez que a sua formação é mais favorável para os elementos do início da série (mais leves), enquanto a formação de Ln₂O₃ é dominante para as terras raras pesadas ²⁶. Portanto foram observadas as fases correspondentes a NiO e de Dy₂O₃ independentemente da temperatura de calcinação (de 600 °C a 900 °C) (Figura 3.16).

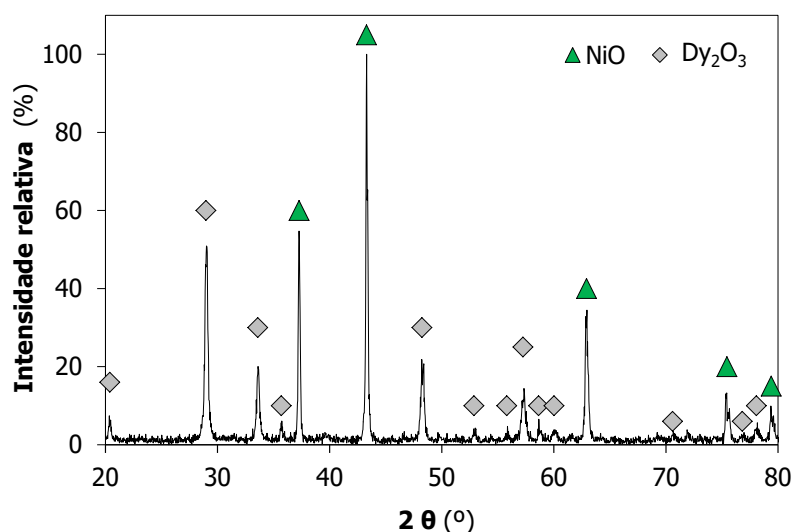


Figura 3.16. Difratoograma de XRD para o óxido bimetalico de níquel-disprósio a 900 °C.

A Figura 3.17 mostra os difratogramas de XRD obtidos para os restantes óxidos bimetalicos [NiO+Pr₂NiO₄, NiO+Gd₂O₃, NiO+ThO₂ e NiO+α-UNiO₄ ou UO₃ dependendo temperatura de calcinação (650 °C ou 900 °C), respectivamente]. Esta dependência da temperatura já tinha sido anteriormente observada para os óxidos bimetalicos de níquel-elemento do bloco *f* (como a mesma estequiometria) preparados através da oxidação controlada dos compostos intermetalicos (PrNi, GdNi, ThNi₂ e UNi₂) a alta temperatura ^{32,33}.

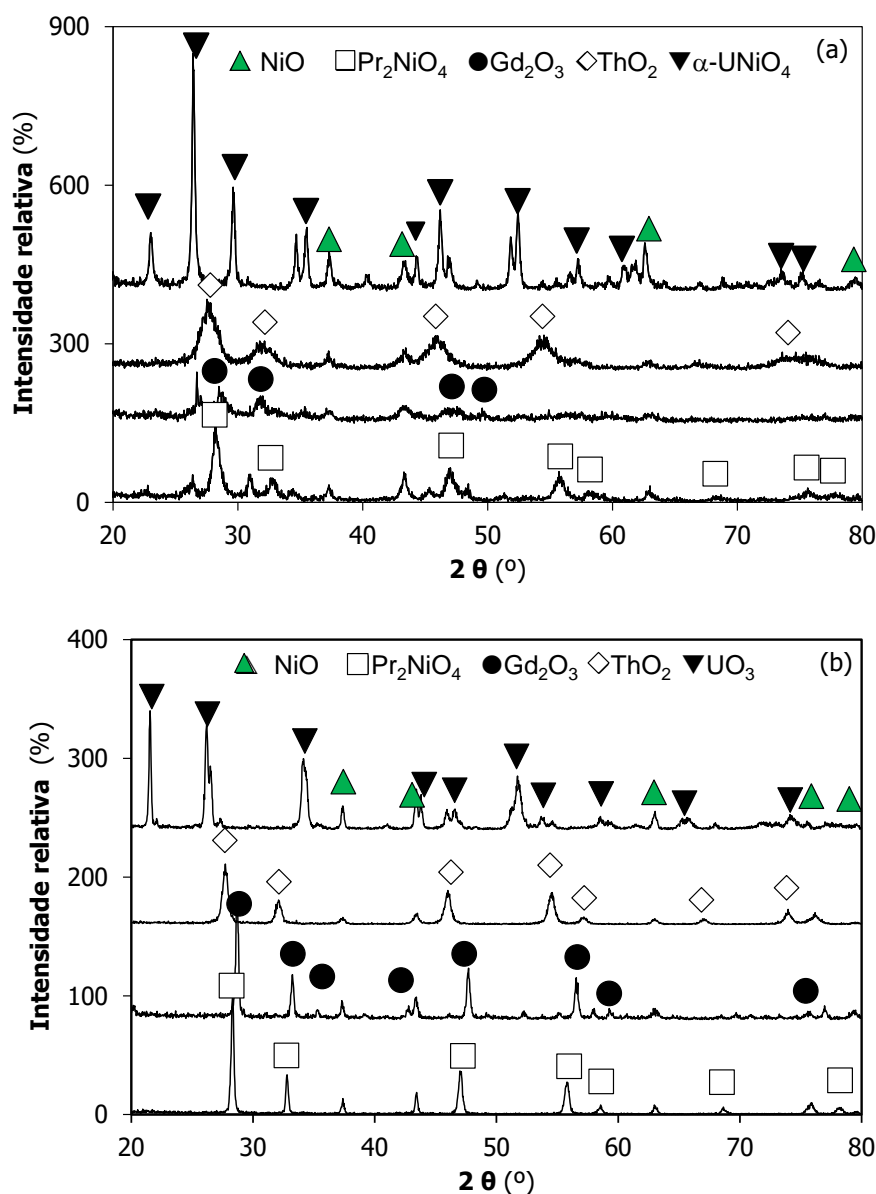


Figure 3.17. Difratogramas de XRD dos óxidos bimetálicos de níquel-elementos do bloco f ($M = \text{Pr, Gd, Th, U}$) calcinado a diferentes temperaturas (a) 650 °C e (b) 900 °C.

3.2.1.3. Co-Sm e Fe-Dy

Na Figura 3.18 são apresentadas as imagens de SEM para os óxidos bimetálicos de cobalto-samário [Figura 3.18 (a), (c) e (e)] e ferro-disprósio [Figura 3.18 (b), (d) e (f)] usando duas metodologias: método solvotérmico e a técnica de eletrofiação. É possível observar, como já foi referido para as amostras anteriores, a formação das nanopartículas. Também para os óxidos bimetálicos obtidos pela técnica de eletrofiação foi possível obter duas morfologias diferentes e dependentes da velocidade de aquecimento/arrefecimento da calcinação. Trata-se de um resultado muito interessante podendo aumentar as potencialidades catalíticas destes óxidos bimetálico.

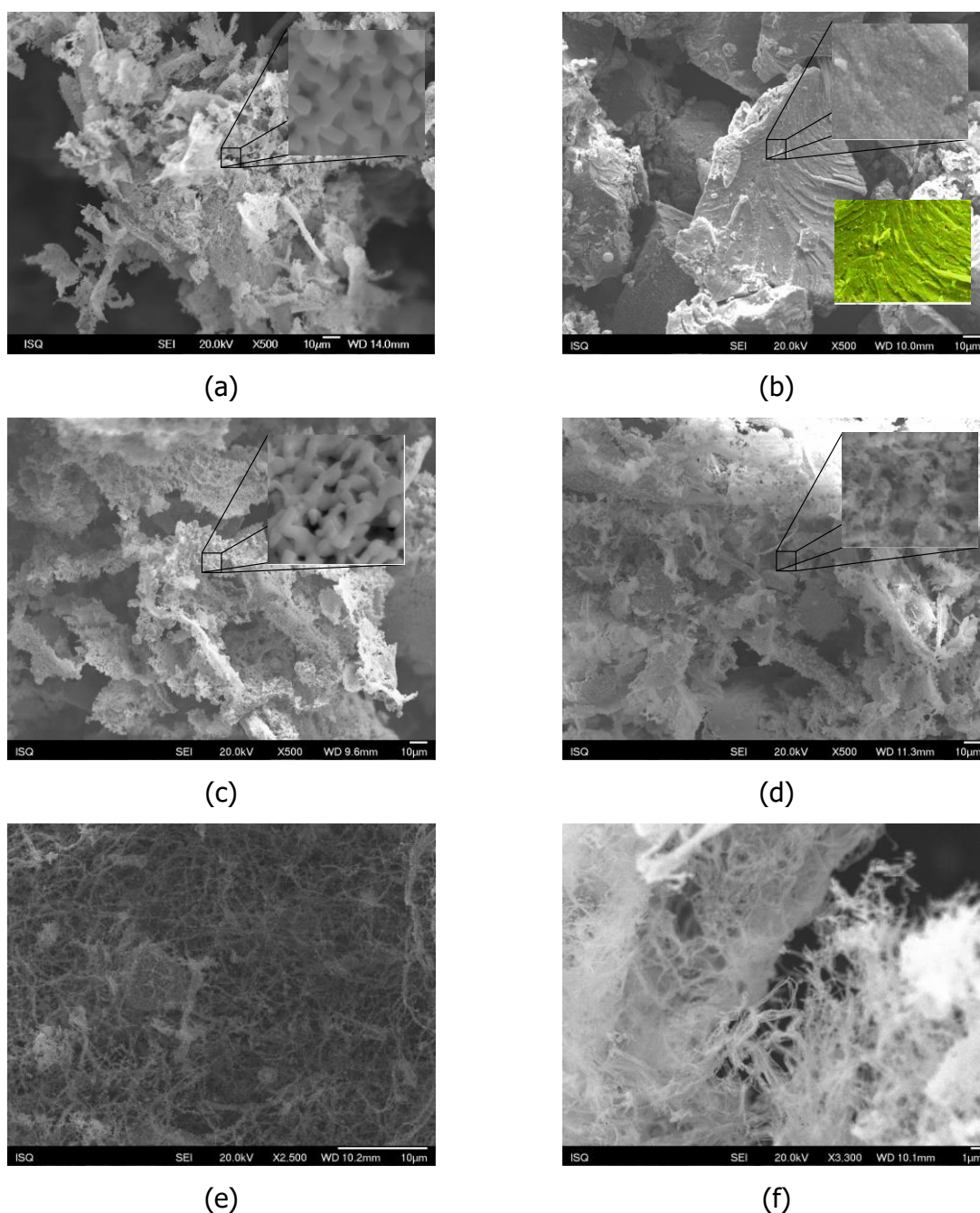


Figura 3.18. Imagens de SEM para os óxidos bimetálicos de cobalto-samário; (a) método solvotérmico (em EG + NaOH ou em TEG), (inserção: ampliação x16000); (c) eletrofiliação aquecimento – 10 °C/min (inserção: ampliação x5000); (e) eletrofiliação aquecimento – 1 °C/min e para os óxidos bimetálicos de ferro-disprósio (b) método solvotérmico (em EG + NaOH ou em TEG), (inserção: ampliação x5000) e mapeamento, Dy (vermelho) e Fe (verde); (d) eletrofiliação aquecimento – 10 °C/min (inserção: ampliação x5000) e (f) eletrofiliação aquecimento – 1 °C/min.

Na Figura 3.19 são apresentados os difractogramas de XRD dos óxidos bimetálicos de Co-Sm. Pela técnica de electrofiliação, foi feito um estudo do efeito da temperatura de calcinação. Os resultados são resumidamente apresentados na Tabela 3.3.

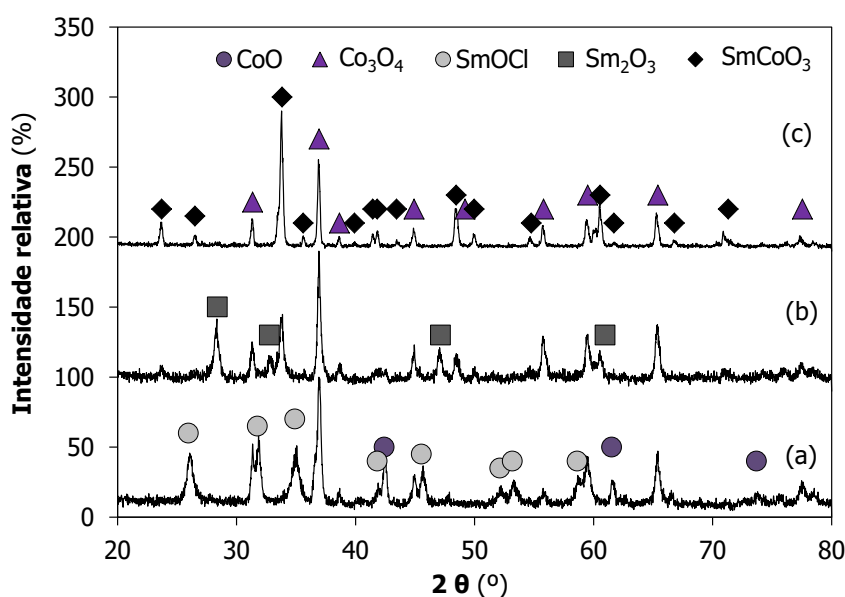


Figura 3.19. Efeito da temperatura de calcinação dos óxidos bimetálicos de cobalto-samário obtidos por eletrofiliação a (a) 600 °C; (b) 700 °C e (c) 800 e 900 °C.

Tabela 3.3. Caracterização das amostras de óxidos bimetálicos de cobalto-samário e ferro-disprósio obtidos após calcinação a 900 °C.

Método	Amostra	Raios X	SEM-EDS	
		Fases	Tamanho das partículas (nm)	
Solvotérmico	SmCo ₅ em EG ou TEG	SmCoO ₃	27±2	SmCo _{4,0} O _{7,2}
	DyFe ₃ em EG ou TEG	Fe ₂ O ₃ ; DyFeO ₃	30±2	DyFe _{3,8} O _{1,3}
Eletrofiliação	SmCo ₅	Co ₃ O ₄ ; SmCoO ₃	32±3	SmCo _{4,0} O _{3,5}
	DyFe ₃	Fe ₂ O ₃ ; DyFeO ₃	40±5	DyFe _{3,6} O _{4,9}

Independentemente do método de síntese, após calcinação a 900 °C é observada sempre a formação de uma fase óxida ternária contendo o elemento do bloco *f*, (SmCoO₃ ou DyFeO₃) e do óxido do elemento de transição (Co₃O₄ ou Fe₂O₃). O efeito da temperatura é semelhante ao observado para a amostra Ni-La com a formação de oxocloreto (LnOCl) a baixa temperatura e óxidos ternários (LnMO₃) a alta temperatura (Fig. 3.19).

Na Figura 3.20 são apresentados os difratogramas de XRD obtidos para os óxidos bimetálicos de ferro-disprósio obtidos por eletrofiliação a diferentes temperaturas de calcinação (600-900 °C).

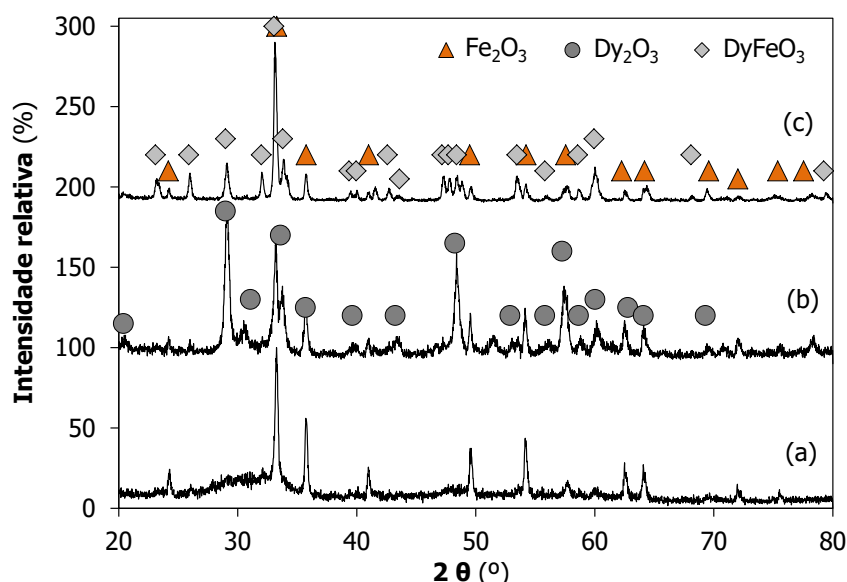


Figura 3.20. Efeito da temperatura de calcinação dos óxidos bimetálicos de ferro-disprósio obtidos por eletrofiação (a) 600 °C; (b) 700 °C e (c) 800 e 900 °C.

A 600 °C observou-se apenas a formação de fase de óxido de ferro (III) (≈ 32 nm), não foi observada a formação de uma fase contendo disprósio, o que pode indicar que a formar-se o Dy_2O_3 , este é amorfo [Figura 3.20 (a)]. A 700 °C verificou-se a formação da fase de óxido de ferro (III) (≈ 35 nm), e a fase de óxido de disprósio (≈ 23 nm). A formação da *perovskite* DyFeO_3 só foi observada a partir dos 800 °C (≈ 40 nm) [Figura 3.20 (b)]. Na literatura é referida a formação da *perovskite* DyFeO_3 para temperaturas superiores a 700 °C o que corrobora o resultado obtido. Existem alguns autores que verificaram a formação desta fase oxida a 700 °C mas após 12h de tratamento³⁴. Para os óxidos bimetálicos de ferro-disprósio o espectro de XRD obtido é o mesmo apresentado na Figura 3.20 (c) a 800/900 °C.

Resumindo, todos os métodos utilizados para a síntese dos óxidos bimetálicos do tipo M-Ln/An (M=Cu, Ni, Co, Fe; Ln=La, Ce, Sm, Gd, Dy; An=Th, U) apresentam bons resultados. Foi possível verificar que apesar do tamanho médio das partículas ser similar entre os vários métodos a morfologia obtida é diferente, podendo isso ser uma mais-valia dependendo do tipo de aplicação em que se pretende estudar estes óxidos.

3.2.1.4. Ca-LANTANÍDEOS (La, Ce, Sm, Gd, Yb) E Ca-ACTINÍDEOS (Th, U)

A Figura 3.21 mostra as imagens de SEM obtidas para os óxidos bimetálicos de Ca-An que são representativas deste tipo de compostos e similares às obtidas para os óxidos bimetálicos de Ca-Ln. Estes óxidos bimetálicos têm uma morfologia esponjosa, composta por nanopartículas agregadas como é possível ver com a ampliação mais elevada. Tanto para os óxidos Ca-An como para os óxidos Ca-Ln, a análise SEM confirma que a morfologia deste tipo de compostos pode ser descrita como uma solução homogênea de óxido de cálcio e óxido de lantanídeo/actinídeo (ver inserções nas imagens) e a análise EDS confirmou as razões atômicas esperadas entre cálcio e lantanídeo/actinídeo em todos os compostos sintetizados (Ca/Ln ou An = 0,5).

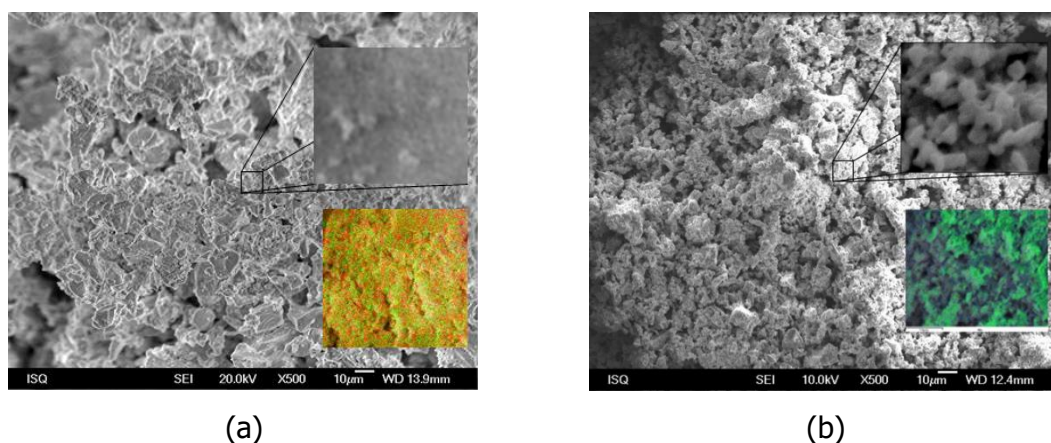


Figura 3.21. Imagens de SEM para (a) Ca-Th-O (inserção: ampliação x12000; mapeamento, vermelho para o Ca, verde para o Th) e (b) Ca-U-O (inserção: ampliação x27000; mapeamento, azul para o Ca, verde para o U).

Para se ter uma melhor ideia da distribuição do tamanho de partículas, os óxidos bimetálicos Ca-Ln e Ca-An foram também analisados por TEM (Figura 3.22). Verificou-se que o tamanho médio de partículas era de 7 ± 2 nm e $5 \pm 0,8$ nm para o Ca-Ce-O e Ca-Yb-O [Figura 3.22 (a) e (b), respectivamente] e de 2 ± 1 nm e 7 ± 2 nm para o Ca-Th-O e Ca-U-O [Figura 3.22 (c) e (d), respectivamente], o que comprova a formação de nanopartículas a partir do método sol-gel.

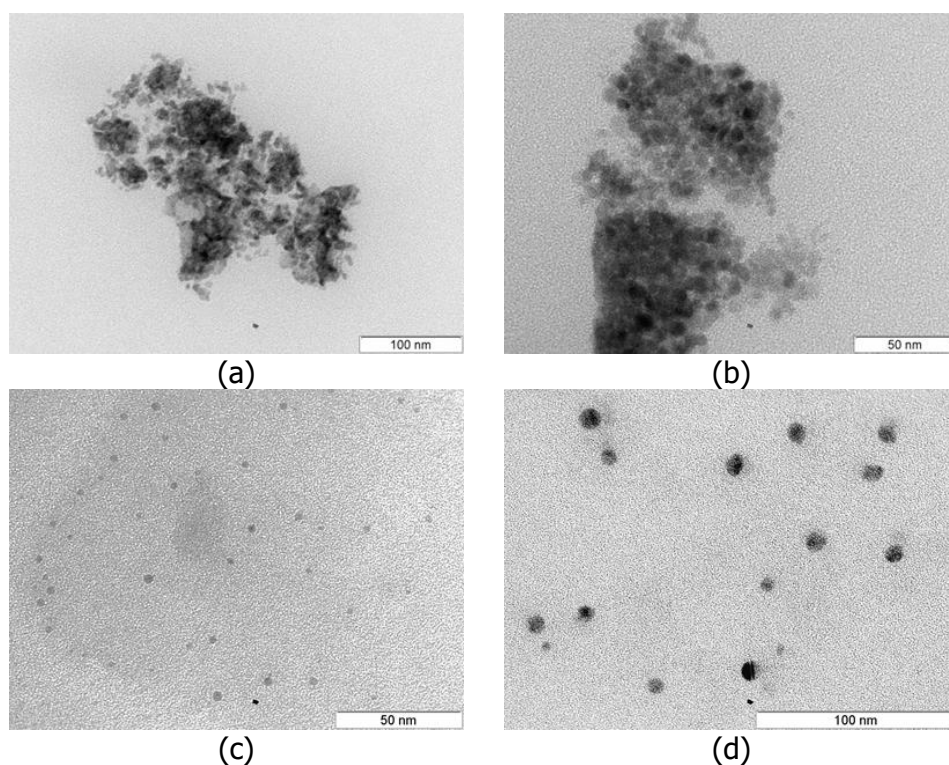
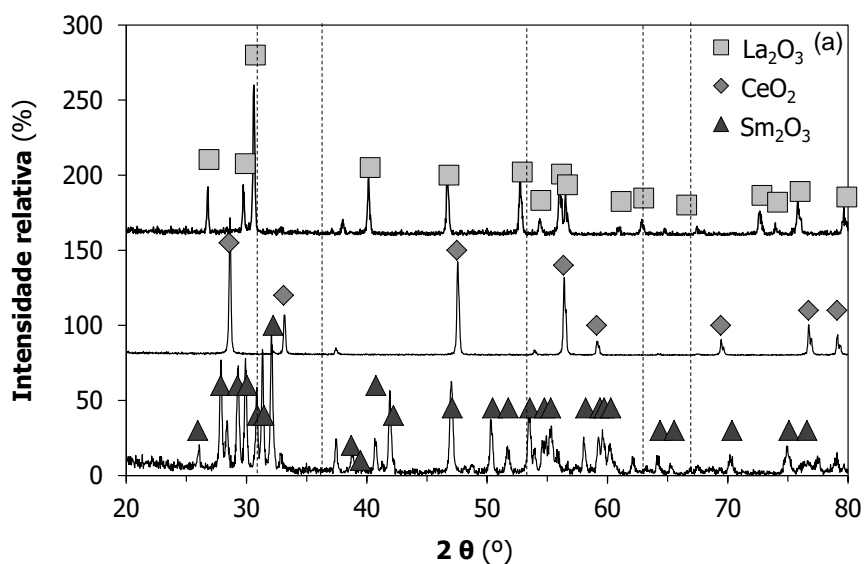


Figura 3.22. Imagens de TEM dos óxidos bimetálicos de cálcio-lantanídeos/actinídeos: (a) Ca-Ce-O, (b) Ca-Yb-O, (c) Ca-Th-O e (d) Ca-U-O.

Os difratogramas obtidos para os óxidos bimetálicos Ca-Ln e Ca-An calcinados a 900 °C confirmaram a presença das fases La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 (Figura 3.23), ThO_2 e UO_3 , (Figura 3.24). De notar que as fases esperadas de CaO ou Ca(OH)_2 não foram observadas (representada no espectro de XRD, por linhas tracejadas), mas este é um resultado bastante comum para soluções sólidas bimetalico de cálcio³⁵. A análise de carbono mostra também que após calcinação as percentagens deste são muito baixas (<0,8%), ou seja, os compostos estão limpos de quaisquer vestígios de matéria orgânica.



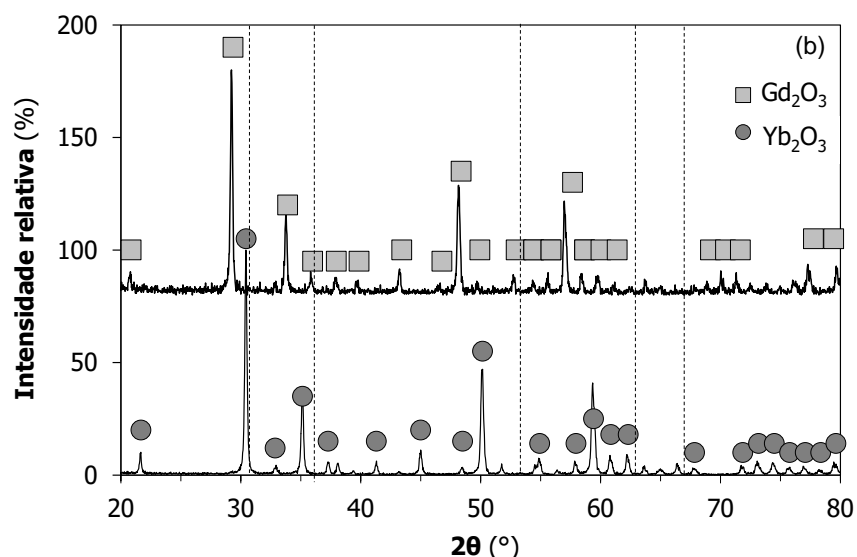


Figura 3.23. Difratomogramas de XRD dos óxidos bimetálicos de cálcio-lantanídeos (a) Ca-Ln-O, Ln=La, Ce, Sm, (b) Ca-Ln-O Ln= Gd, Yb.

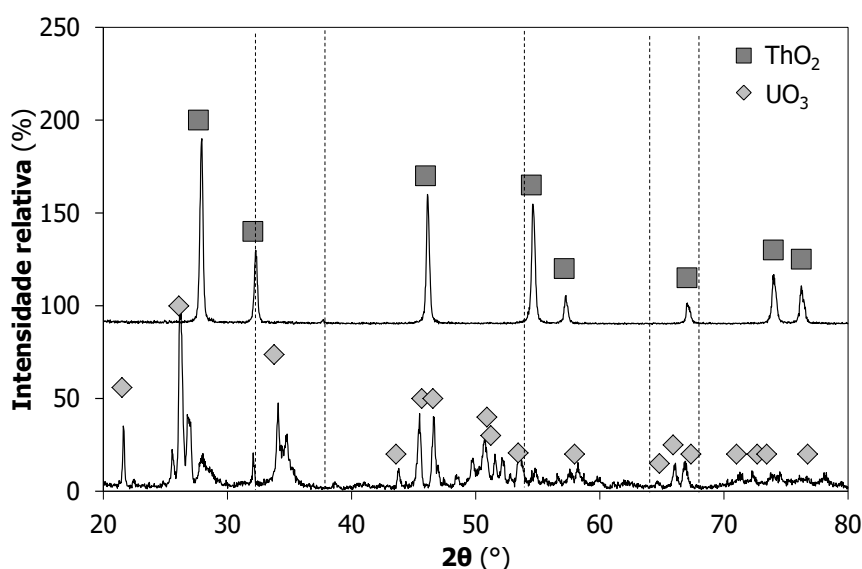


Figura 3.24. Difratomogramas de XRD dos óxidos bimetálicos de cálcio-actinídeos (An=Th, U).

O facto de não serem observadas fases correspondentes ao cálcio pode sugerir a incorporação deste na rede do óxido de lantanídeo ou de actinídeo modificando a sua estrutura de superfície ³⁵. No entanto, embora não tenham sido observados desvios nos parâmetros de rede, a explicação pode estar nas pequenas diferenças no raio iónico do Ca^{2+} (99 pm) quando comparado com o dos raios iónicos dos elementos do bloco f ; La^{3+} (115 pm), Ce^{4+} (103 pm), Sm^{3+} (108 pm), Gd^{3+} (105 pm) e Yb^{3+} (99 pm), Th^{4+} (105 pm) ou U^{6+} (86 pm). Embora não se possa excluir a hipótese da incorporação do CaO na rede dos óxidos de lantanídeos/actinídeos, estes sistemas são mais bem descritos como CaO incorporado

numa matriz de óxidos de lantanídeos/actinídeos, como foi referido também para os óxidos bimetalicos Ni-Ln-O ou Ni-An-O. A Tabela 3.4 resume a caracterização destes óxidos.

Tabela 3.4. Quadro resumo da caracterização dos óxidos bimetalicos de Ca-elemento do bloco *f*.

Composto	XRD	TEM (tamanho das partículas, nm)	SEM-EDS
Ca-La-O	La ₂ O ₃	-	-
Ca-Ce-O	CeO ₂	7±2	-
Ca-Sm-O	Sm ₂ O ₃	-	CaSm _{2,3} O _{3,9}
Ca-Gd-O	Gd ₂ O ₃	-	CaGd _{2,1} O _{6,3}
Ca-Yb-O	Yb ₂ O ₃	5±0,8	-
Ca-Th-O	ThO ₂	2 ± 1	CaTh _{2,1} O _{6,9}
Ca-U-O	UO ₃	7 ± 2	CaU _{2,4} O _{15,5}

3.2.2. ESTUDOS POR H₂-TPR

H₂-TPR é uma técnica que pode e foi usada para caracterizar as espécies óxidas presentes nos materiais sintetizados. De modo a complementar a caracterização dos óxidos bimetalicos foi estudada a sua redução a temperatura programada sob hidrogénio (H₂-TPR). Nas Figuras 3.25, 3.26 e 3.27 são apresentados os perfis de redução das diferentes amostras de cobre (Cu-La-O, Cu-Ce-O e Cu-Th-O), dependendo do método de preparação. Na Tabela 3.5 estão reunidos os resultados obtidos.

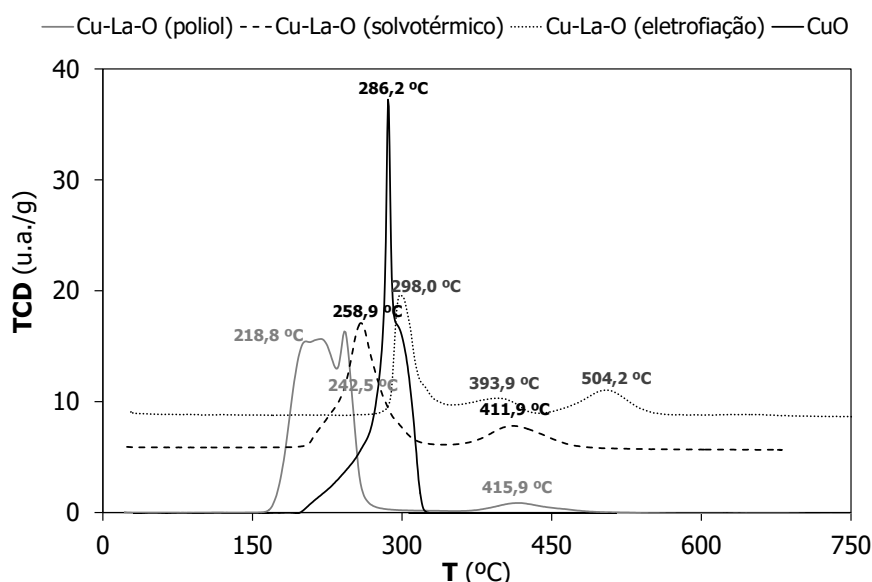


Figura 3.25. H₂-TPR dos óxidos bimetalicos de cobre-lantânio (Cu-La-O) obtidos por diferentes métodos.

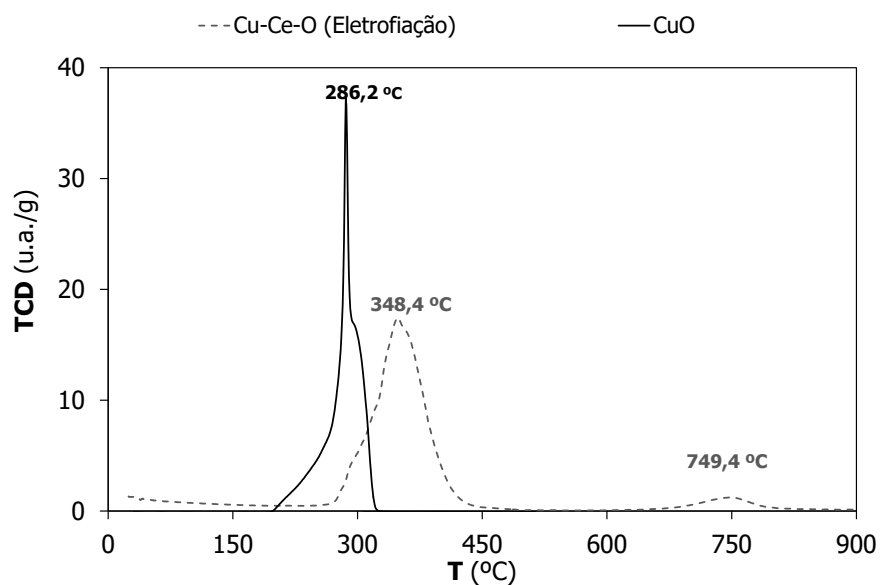


Figura 3.26. H_2 -TPR dos óxidos bimetálicos cobre-cério (Cu-Ce-O) obtidos por oxidação controlada de amostras preparadas por eletrofiação.

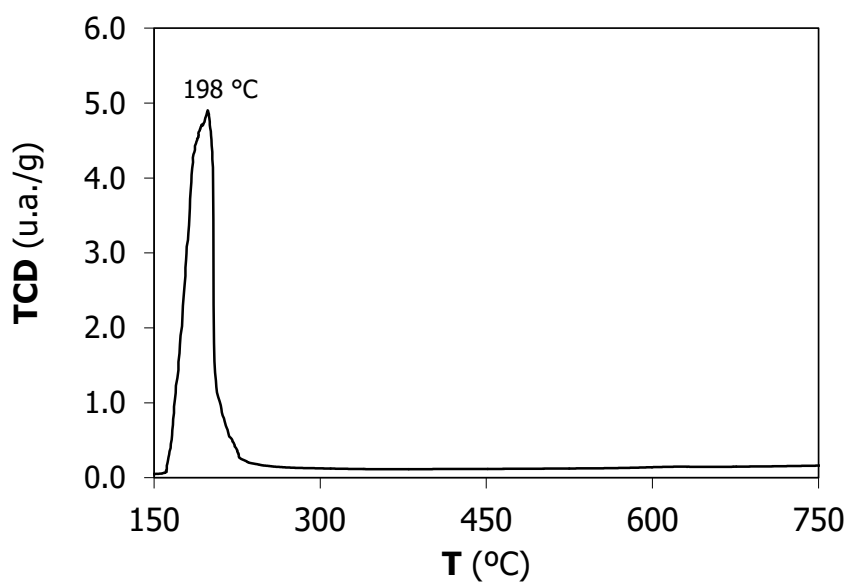


Figura 3.27. H_2 -TPR do óxido bimetálico de cobre-tório (Cu-Th-O) por oxidação controlada de amostras obtidas pelo método sol-gel.

Tabela 3.5. Resultados da redução a temperatura programada dos óxidos bimetálicos sintetizados por diferentes métodos.

Amostra	Raios X (após H₂-TPR)	Quantificação Moles de H ₂ O (valor teórico)
3CuO.La ₂ CuO ₄ (poliol)	4Cu + La ₂ O ₃	4 (3,5)
3CuO.La ₂ CuO ₄ (solvotérmico)		
3CuO.La ₂ CuO ₄ (electrofiacção)		
2CuO.CeO ₂ (eletrofiacção)	2Cu + CeO ₂	1,8 (2)
2CuO.ThO ₂ (sol-gel)*	2Cu + ThO ₂	2 (2)
4NiO.LaNiO ₃ (electrofiacção)	5Ni + La ₂ O ₃	4,6 (5)
5NiO.Dy ₂ O ₃ (eletrofiacção)	5Ni + Dy ₂ O ₃	4,7 (5)
2NiO.Gd ₂ O ₃ (sol-gel)*	2Ni + Gd ₂ O ₃	2 (2)
NiO.Pr ₂ NiO ₄ (sol-gel)*	2Ni + Pr ₂ O ₃	2 (2)
2NiO.ThO ₂ (sol-gel)*	2Ni + ThO ₂	2 (2)
NiO.UNiO ₄ (sol-gel)*	2Ni + UO ₃	2 (2)
Co ₃ O ₄ .SmCoO ₃ (electrofiacção)	Co + Sm ₂ O ₃	7,2 (5)
Fe ₂ O ₃ .DyFeO ₃ (electrofiacção)	3Fe + Dy ₂ O ₃	4 (3)

* amostra feitas com H₂ puro.

Os perfis de H₂-TPR para os óxidos bimetálicos de cobre-lantânio (Cu-La-O) apresentam um pico principal de redução a temperaturas que variam entre 218,8 – 325,3 °C e um segundo pico de redução que varia entre 411,9 – 504,2 °C. No caso da amostra Cu-La-O obtida por electrofiacção são observados três picos de redução: que correspondem à redução do CuO (T_m=298 °C e T_m=393,9 °C) e à redução do óxido ternário, La₂CuO₄ (T_m=504,2 °C). No perfil de H₂-TPR das amostras de Cu-Ce-O verifica-se um pico principal de redução à temperatura de 348,4 °C e um segundo pico de redução a 749,4 °C. No perfil do caso Cu-Th-O apenas é observado um pico de redução correspondente à redução do CuO.

Para interpretar melhor os resultados obtidos é necessário ter com conta que a energia livre de Gibbs padrão para redução do CuO é bastante mais favorável do que para a redução do La₂CuO₄ a La₂O₃, e do CeO₂ a Ce₂O₃ (-98,9 kJ/mol para a redução de CuO e +24,4 kJ/mol para a redução de CeO₂)^{18,36,37}. Por tanto considera-se que o primeiro pico de redução corresponde à redução do CuO a Cu e que o segundo pico de redução corresponde à redução da fase óxida La₂CuO₄ a La₂O₃ (amostras de Cu-La-O, em XRD são observadas as fases Cu e La₂O₃) e à redução de superfície de CeO₂ (amostra Cu-Ce-O)³⁸. Estes resultados foram confirmados pelo espectro de XRD obtido após o estudo H₂-TPR que foram idênticos aos já publicados³⁷.

Nas Figuras 3.28 e 3.29 são apresentados perfis de redução óxidos bimetálicos Ni-elemento do bloco *f* obtidos por diferentes métodos de preparação. Relativamente às

amostras obtidas por eletrofiação [Ni-La-O e Ni-Dy-O] são observados dois picos de redução: no caso da amostra de disprosio, um a $T_m=393$ °C e o segundo a $T_m=510$ °C, enquanto para amostra de lantânio os valores são ligeiramente mais elevados 409 e 542 °C (Figura 3.28).

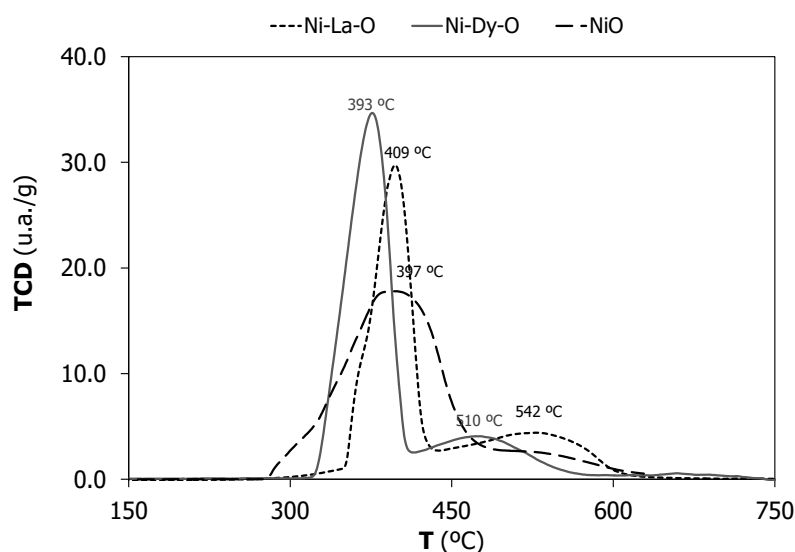


Figura 3.28. H_2 -TPR dos óxidos bimetálicos de níquel-lantanídeos (Ni-Ln-O, Ln=La, Dy) obtidos por eletrofiação.

No que diz respeito aos óxidos bimetálicos obtidos pelo método sol-gel, é possível afirmar que a redução da fase de óxido de níquel nestes óxidos corre a uma temperatura mais elevada [Ni-Pr (328 °C); Ni-Gd (338 °C); Ni-Th (293 °C); Ni-U (328 °C)] do que a de NiO puro obtido pela mesma via (238 °C), o que aponta para a existência de uma interação sinérgica entre a fase de óxido de níquel e as fases óxidas dos elementos do bloco *f* (Figura 3.299). A análise de XRD após o estudo de H_2 -TPR mostra que as fases Pr_2NiO_4 e $\alpha\text{-}UNiO_4$ são reduzidas e que se formam as fases Pr_2O_3 e UO_2 , respectivamente.

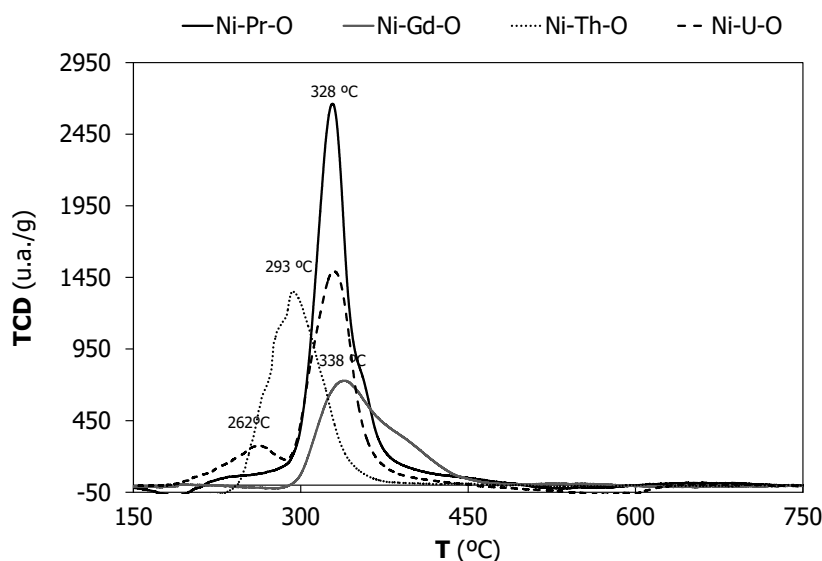


Figura 3.29. H_2 -TPR dos óxidos bimetálicos de níquel-elementos do bloco *f* obtidas pelo método sol-gel.

Para os óxidos bimetálicos de cobalto-samário e ferro-disprósio obtidos por electrofiação, os perfis de H_2 -TPR são apresentados nas Figuras 3.30 e 3.31, respectivamente.

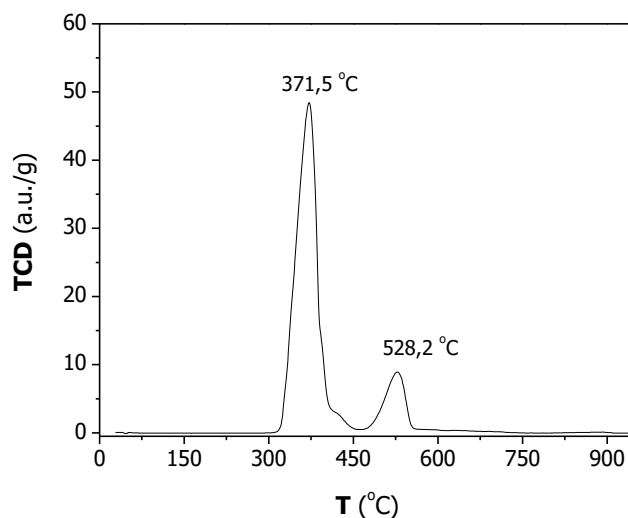


Figura 3.30. H_2 -TPR do óxido bimetálico de cobalto-samário obtido por eletrofiação.

Observa-se dois picos de redução que correspondem à redução da fase de Co_3O_4 ($T_m=371,5$ °C) e da fase de $SmCoO_3$ ($T_m=528,2$ °C), no caso da amostra de cobalto ou dois picos que correspondem à redução de Fe_2O_3 ($T_m=471,1$ °C) e $DyFeO_3$ (785,1 °C) no caso da amostra de ferro.

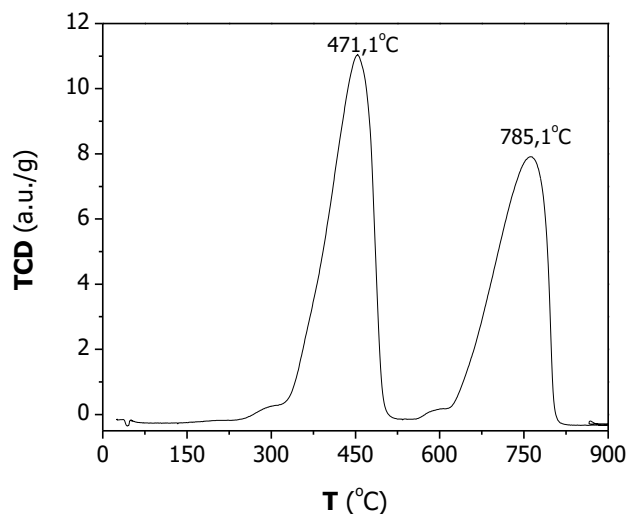


Figura 3.31. H_2 -TPR do óxido bimetálico de ferro-disprósio obtido por eletrofiação.

O número de moles de água calculados pela perda de massa em H_2 -TPR permite aferir os resultados obtidos por XRD (Tabela 3.5).

3.3. CONCLUSÃO

Todos os métodos abordados permitem a obtenção de nanopartículas intermetálicas ou óxidas com tamanhos inferiores a 50 nm, na sua maioria de forma esférica.

A formação de nanopartículas de compostos intermetálicos em solução não ficou comprovada porque devido à sua dimensão é muito difícil obter um espectro de XRD destes compostos. Foi necessário desenvolver um método indireto (tratamentos térmicos de oxidação-redução) para a obter a fase intermetálica. No entanto, tal só foi eficazmente conseguido após um tratamento redutor sob H₂ na presença de cálcio metálico (métodos do poliol e eletrofiação). Foi assim possível obter as fases intermetálicas cristalinas de LaCu₂, LaNi₅, SmCo₅ e DyFe₃.

Os resultados obtidos com os métodos solvotérmico e do poliol são bastante similares (<20 nm). No entanto, o primeiro apresenta facilidades experimentais, nomeadamente ao nível do isolamento dos produtos, o que o torna mais facilmente executável. De igual modo o método sol-gel modificado permitiu a obtenção de nanopartículas tanto de óxidos bimetálicos do tipo Ni-elemento do bloco *f* como do tipo Ca-elemento do bloco *f* com tamanho médio de partícula inferiores a 50 nm. A técnica de eletrofiação revelou-se muito promissora para o futuro tendo sido possível obter nanopartículas ou nanofibras dependendo da velocidade de aquecimento dos tratamentos térmicos efetuados.

3.4. BIBLIOGRAFIA

- (1) Herrera-Becerra, R.; Rius, J. L.; Zorrilla, C. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2010**, *100*, 453.
- (2) Gao, X. B.; Yu, J.; Li, N.; Yin, H. Y.; Yang, J. H. *Chinese Chemical Letters* **2007**, *18*, 1289.
- (3) Ascencio, J. A.; Mejia, Y.; Liu, H. B.; Angeles, C.; Canizal, G. *Langmuir* **2003**, *19*, 5882.
- (4) Ascencio, J. A.; Rincon, A. C.; Canizal, G. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8806.
- (5) Nelson, J. A.; Bennett, L. H.; Wagner, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 2979.
- (6) Vasquez, Y.; Luo, Z. P.; Schaak, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11866.
- (7) Cable, R. E.; Schaak, R. E. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4098.
- (8) Schaefer, Z. L.; Vaughn, D. D.; Schaak, R. E. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *490*, 98.
- (9) Bauer, J. C.; Chen, X.; Liu, Q. S.; Phan, T. H.; Schaak, R. E. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 275.
- (10) Kumar, L. H.; Viswanathan, B.; Murthy, S. S. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *461*, 72.
- (11) Chinnasamy, C. N.; Huang, J. Y.; Lewis, L. H.; Latha, B.; Vittoria, C.; Harris, V. G. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*.
- (12) Li, Y.; Zhang, X. L.; Qiu, R.; Kang, Y. S. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *313*, 621.
- (13) Matsushita, T.; Iwamoto, T.; Inokuchi, M.; Toshima, N. *Nanotechnology* **2010**, *21*.

- (14) Saravanan, P.; Ramana, G. V.; Rao, K. S.; Sreedhar, B.; Vinod, V. T. P.; Chandrasekaran, V. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2011**, 323, 2083.
- (15) Saravanan, P.; Rao, K. S.; Mishra, D.; Perumal, A.; Chandrasekaran, V. *Advanced Science Letters* **2010**, 3, 49.
- (16) Gu, H. W.; Xu, B.; Rao, J. C.; Zheng, R. K.; Zhang, X. X.; Fung, K. K.; Wong, C. Y. C. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 7589.
- (17) Matsushita, T.; Masuda, J.; Iwamoto, T.; Toshima, N. *Chemistry Letters* **2007**, 36, 1264.
- (18) Ballivet-Tkatchenko, D.; Branco, J.; Dematos, A. P. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 5481.
- (19) Jackelen, A. M. L.; Jungbauer, M.; Glavee, G. N. *Langmuir* **1999**, 15, 2322.
- (20) Chou, K. S.; Lai, Y. S. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 83, 82.
- (21) Zhao, T.; Sun, R.; Yu, S. H.; Zhang, Z. J.; Zhou, L. M.; Huang, H. T.; Du, R. X. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 366, 197.
- (22) Chen, L. J.; Wan, C. C.; Wang, Y. Y. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 297, 143.
- (23) Hou, Y. L.; Xu, Z. C.; Peng, S.; Rong, C. B.; Liu, J. P.; Sun, S. H. *Advanced Materials* **2007**, 19, 3349.
- (24) He, S. H.; Jing, Y.; Wang, J. P. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113.
- (25) Cotton, S. In *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Woollins, D., Crabtree, B., Atwood, D., Meyer, G., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: 2006.
- (26) Cho, Y. J.; Yang, H. C.; Eun, H. C.; Kim, E. H.; Kim, I. T. *Journal of Nuclear Science and Technology* **2006**, 43, 1280.
- (27) Sathyamoorthy, B.; Gazzali, P. M. M.; Murugesan, C.; Chandrasekaran, G. *Materials Research Bulletin* **2014**, 53, 169.
- (28) Alonso, J. A.; Martinez-Lope, M. J.; Casais, M. T.; Aranda, M. A. G.; Fernandez-Diaz, M. T. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 4754.
- (29) Alonso, J. A.; Martinezlope, M. J.; Rasines, I. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, 120, 170.
- (30) Torrance, J. B.; Lacorre, P.; Nazzari, A. I.; Ansaldo, E. J.; Niedermayer, C. *Physical Review B* **1992**, 45, 8209.
- (31) Crespin, M.; Levitz, P.; Gatineau, L. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **1983**, 79, 1181.
- (32) Ferreira, A. C.; Ferraria, A. M.; do Rego, A. M. B.; Goncalves, A. P.; Correia, M. R.; Gasche, T. A.; Branco, J. B. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 489, 316.
- (33) Ferreira, A. C.; Goncalves, A. P.; Gasche, T. A.; Ferraria, A. M.; do Rego, A. M. B.; Correia, M. R.; Bola, A. M.; Branco, J. B. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 497, 249.
- (34) Nishimura, T.; Hosokawa, S.; Masuda, Y.; Wada, K.; Inoue, M. *Journal of Solid State Chemistry* **2013**, 197, 402.
- (35) Baidya, T.; van Vegten, N.; Jiang, Y. J.; Krumeich, F.; Baiker, A. *Applied Catalysis A-General* **2011**, 391, 205.
- (36) Branco, J.; de Jesus Dias, C.; Goncalves, A. P.; Gasche, T. A.; de Matos, A. P. *Thermochimica Acta* **2004**, 420, 169.
- (37) Branco, J. B.; Ballivet-Tkatchenko, D.; de Matos, A. P. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 464, 399.
- (38) deLeitenburg, C.; Trovarelli, A.; Kaspar, J. *Journal of Catalysis* **1997**, 166, 98.

CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE DOS ÓXIDOS BIMETÁLICOS E COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

CONTEÚDO

4.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE	115
4.2. ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE CO ₂	116
4.3. DESIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO DO 2-PROPANOL	119
4.4. HIDROGENAÇÃO DO 2-METIL-1,3-BUTADIENO (ISOPRENO)	125
4.5. CONCLUSÃO	127
4.6. BIBLIOGRAFIA	128

A compreensão do comportamento catalítico dos catalisadores com elementos do bloco *f* usados neste trabalho depende, em grande medida, do conhecimento das suas propriedades ácido-base. Neste capítulo descreve-se a sua caracterização, através da termodesorção programada de dióxido de carbono e do estudo de uma reação teste, a desidrogenação/desidratação do 2-propanol. Descrevem-se ainda os resultados obtidos para a hidrogenação seletiva do 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), uma reação que envolvendo um reagente não contendo oxigénio na sua composição permitiu também testar o comportamento das nanopartículas dos compostos intermetálicos.

4.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ÁCIDO-BASE

As propriedades ácido-base desempenham um papel muito relevante em catálise ¹, sendo esta informação essencial para estabelecer uma correlação entre estas e o comportamento catalítico dos catalisadores. A determinação destas propriedades ácidas e básicas pode ser feita através de diferentes métodos, como são exemplo, as técnicas espectroscópicas (FTIR, XPS, NMR) ou a dessorção a temperatura programada (TPD do inglês *Temperature Programmed Desorption*) de moléculas-sonda ²⁻⁹, sendo o amoníaco (NH₃) usado para estudar os sítios ácidos e o dióxido de carbono (CO₂) ou dióxido de enxofre (SO₂) usados para estudar os sítios básicos.

Por outro lado, a aplicação de reações catalíticas teste tem também sido largamente utilizada ^{10,11}. Entre as sondas comumente usadas podemos citar o 1-butenos, 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH), 2-metil-2-pentanol, ciclohexanol, 2-propanol ou 2-butanol ^{5,12-18}.

A técnica de TPD permite determinar a força e quantidade de sítios básicos. A força dos sítios está relacionada com os máximos da temperatura de dessorção. Por outro lado, a reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol tem sido amplamente usada para distinguir sítios ácidos dos sítios básicos ^{12,13,16,19,20}. Dependendo do tipo de propriedades dos catalisadores podem ocorrer duas reações competitivas: a desidrogenação, em que se produz a acetona e hidrogénio e a desidratação que produz o propeno e, em alguns casos, o éter diisopropílico (que deriva da desidratação do propeno). De um ponto de vista mecanístico, os sítios ácidos (H⁺ de Brønsted ou um par ácido-base de Lewis) catalisam a desidratação de 2-propanol, e sítios básicos catalisam a desidrogenação ²¹⁻³⁰. A desidratação pode ocorrer através de três tipos de mecanismos dependendo do tipo de sítios ativos ³¹, representados na Figura 4.1:

- E1, em que o primeiro passo da desidratação é a formação de um carbocatião por abstração de um grupo OH. Este mecanismo ocorre em catalisadores fortemente ácidos (de Brønsted ou de Lewis) tais como alumino-silicato, MoO₃ e BPO₄.
- E1B, neste mecanismo o primeiro passo de desidratação é a formação de um carboanião. Este mecanismo ocorre em catalisadores fortemente básicos, tais como La₂O₃, ThO₂ e óxidos alcalino-terrosos. Por este mecanismo pode-se formar também acetona. A formação do propileno pelo mecanismo E1B requer sítios ácidos de Lewis fracos e bases de Brønsted fortes, e a formação de acetona ocorre sobre sítios básicos fortes. ^{32,33}
- E2, a eliminação de um protão e um grupo hidroxilo de álcoois é combinada sem formação de intermediários iónicos. Ocorre a formação de propileno e éter diisopropílico sobre sítios ácidos de Lewis, e sítios básicos de forças médias ou fortes ²⁰. A alumina é um óxido típico de mecanismo E2.

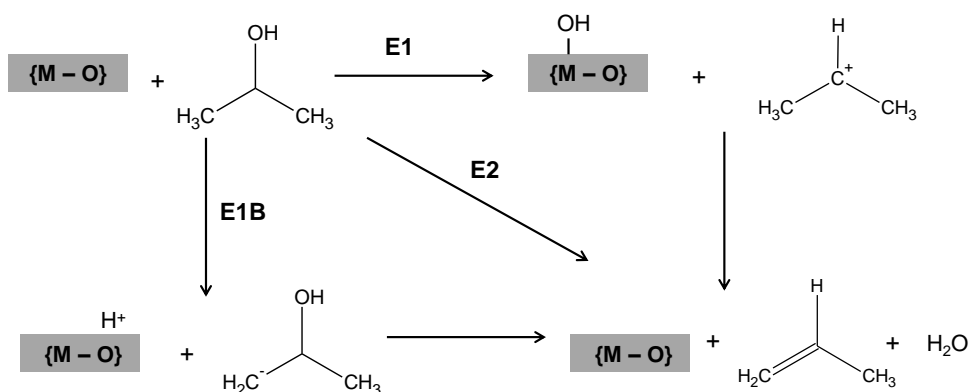


Figura 4.1. Esquema mecanístico da desidratação do 2-propanol.

Por conseguinte a velocidade de desidratação é considerado como uma medida da acidez do catalisador, enquanto a proporção entre a velocidade de desidrogenação e a velocidade de desidratação (razão entre a seletividade em acetona e propeno, que pode ser designada por v_a/v_p) é considerada como a medida da basicidade^{6,14,15,17,21,23}.

4.2. ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE CO₂

A absorção/dessorção de CO₂ a temperatura programada (CO₂-TPD) foi utilizada para caracterizar os sítios básicos dos catalisadores utilizados neste trabalho. Os perfis obtidos são apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3. De acordo com as diferentes temperaturas de dessorção máxima de CO₂ (T_m) os sítios básicos foram classificados como sítios de força fraca (T_m inferior a 450 °C), média (450 °C < T_m < 600 °C) e forte (T_m mais de 600 °C).

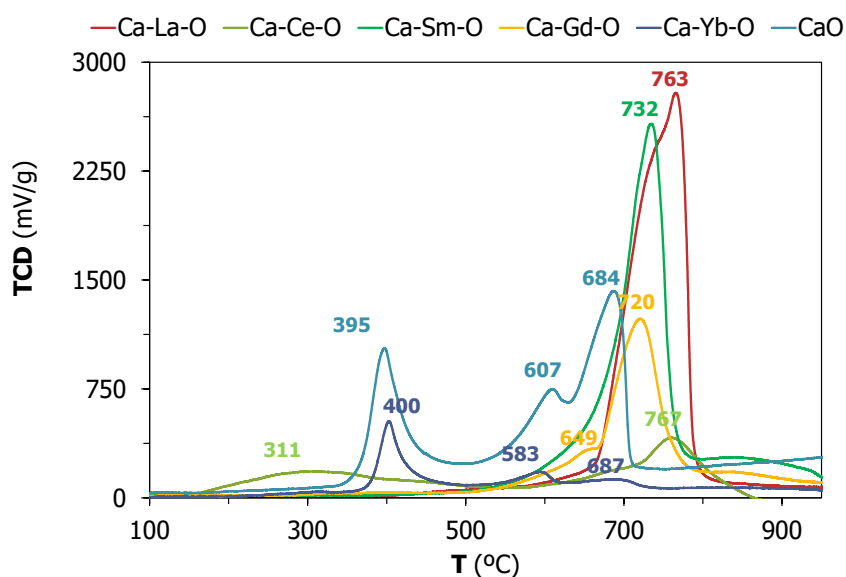


Figura 4.2. Perfis de CO₂-TPD dos óxidos bimetalícos de cálcio-lantanídeos (Ca-Ln-O, Ln=La, Ce, Sm, Gd e Yb).

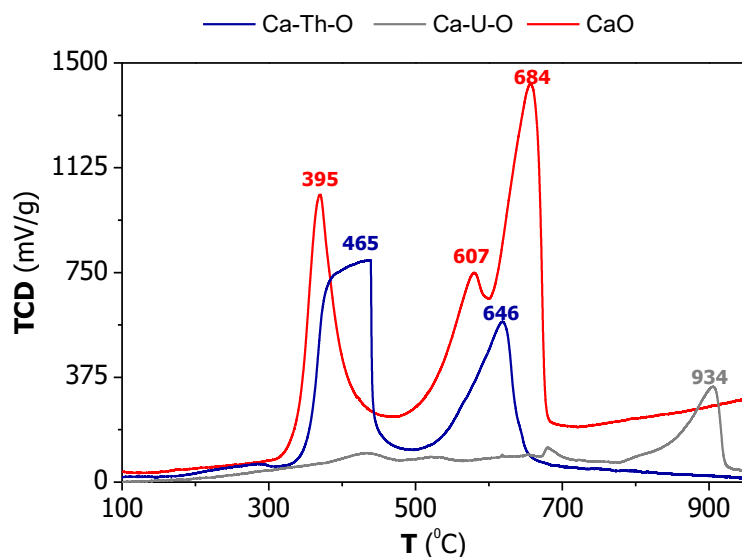


Figura 4.3. Perfis de CO₂-TPD dos óxidos bimetÁLicos de cálcio-actinÓdeos (Ca-An-O, An=Th, U).

A quantificação do número de sítios básicos (número de moles de CO₂ absorvido à superfície dos óxidos bimetÁLicos de cálcio-lantanÓdeos e de cálcio-actinÓdeos) foi feita a partir da área dos picos obtidos (Tabela 4.1). A Tabela 4.1 mostra também os valores obtidos sobre óxidos puros, importantes como factor de comparação.

Tabela 4.1. Quantificação e natureza dos sítios básicos dos óxidos simples de elementos do bloco *f* e dos óxidos bimetÁLicos de cálcio-elemento do bloco *f*.

Óxidos	Total de sítios básicos	Sítios fracos	Sítios médios	Sítios fortes
		(mmolCO ₂ /g _{cat})		
CaO*	2,69	0,86	0	1,84
CaO	4,06	0	2,76	1,30
La ₂ O ₃	17,4	9,33	2,58	5,48
CeO ₂ *	n.d. ^x	n.d.	n.d.	n.d.
Nd ₂ O ₃	17,2	0	16,3	0,99
Pr ₂ O ₃	3,96	3,08	0,56	0,32
Eu ₂ O ₃	0,83	0,83	0	0
Dy ₂ O ₃	0	0	0	0
Yb ₂ O ₃	0	0	0	0
ThO ₂ *	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
UO ₃ *	0,43	0,43	0	0
UO ₃	2,95	2,35	0,60	0
UO ₂	0,45	0,45	0	0
MoO ₃	0	0	0	0
Ca-La-O	3,75	0	0	3,75
Ca-Ce-O	1,79	0,70	0	1,09
Ca-Sm-O	3,99	0	0	3,99
Ca-Gd-O	2,31	0	0	2,31
Ca-Yb-O	1,04	0,47	0,42	0,15
Ca-Th-O	1,94	1,19	0,75	0
Ca-U-O	0,51	0	0	0,51

^xn.d. não detetado ; * óxidos simples obtidos pelo método sol-gel.

O número total de sítios básicos diminui da seguinte forma: Ca-Sm-O \geq Ca-La-O > Ca-Gd-O > Ca-Ce-O > Ca-Yb-O e Ca-Th-O > Ca-U-O. Esta diminuição está relacionada com o elemento do bloco *f*, uma vez que a basicidade diminui ao longo serie dos lantanídeos e actinídeos, exceto para Ca-Ce-O. A maioria dos óxidos bimetálicos cálcio-elemento do bloco *f* apresenta sítios básicos fortes, uma vez que a dessorção de CO₂ ocorre a temperaturas superiores a 600 °C (Figuras 4.2 e 4.3).

Globalmente os óxidos bimetálicos de cálcio-lantanídeos são mais básicos que os óxidos bimetálicos de cálcio-actinídeos o que poderá ter influência na sua atividade catalítica (ver capítulo 6). Este resultado não é inesperado uma vez que é conhecido o carácter mais básico dos óxidos de lantanídeos relativamente ao dos óxidos de actinídeos^{34,35}. É também conhecido que a força dos sítios básicos diminui com o aumento do número atómico do lantanídeo³⁶, exceto para Ca-Ce-O, embora para este contribua a natureza mais ácida do CeO₂³⁵. No que diz respeito ao resultado obtido para o ThO₂, este não era expectável uma vez que a sua natureza básica é um facto também conhecido e bem estabelecido³⁷. No entanto, os valores encontrados na literatura são muito baixos (0,36 mmol CO₂/g_{cat}³⁷ ou 0,273 mmol de CO₂/g_{cat}³⁸), em especial quando comparados o limite de deteção do cromatógrafo utilizado no presente trabalho (TCD, \approx 0,4 mmol de CO₂ /g_{cat}), o que poderia explicar a aparente inconsistência do resultado do ThO₂.

Através dos resultados obtidos para os óxidos simples e para os óxidos bimetálicos podemos afirmar que a natureza mais básica dos óxidos bimetálicos se deve à contribuição do óxido de cálcio, visto que apresenta uma maior basicidade em relação aos óxidos de elementos do bloco *f* (exceto relativamente ao La₂O₃ e ao Nd₂O₃).

4.3. DESIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO DO 2-PROPANOL

4.3.1. ÓXIDOS DE ELEMENTOS DO BLOCO f

A reação foi inicialmente estudada para óxidos metálicos simples comerciais de modo a avaliar a sua correlação com os resultados obtidos anteriormente por CO₂-TPD. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2, para os óxidos de lantanídeos, e na Tabela 4.3 para os óxidos de actinídeos. Em ambas as tabelas são apresentados os resultados para o óxido de cálcio e de molibdênio que são utilizados como referências de natureza básica e ácida, respectivamente ³⁹.

Tabela 4.2. Basicidade relativa dos óxidos de lantanídeos comerciais, desidrogenação/desidratação do 2-propanol a 250 °C.

Óxidos	Total de sítios básicos (mmolCO ₂ /g _{cat})	Sel. propeno (%)	Sel. acetona (%)	va/vp*
CaO	4,06	9,9	90,0	9,1
La ₂ O ₃	17,4	1,5	98,5	65,7
CeO ₂	0	100	0	0
Nd ₂ O ₃	17,2	2,6	97,3	37,4
Pr ₂ O ₃	3,96	4,2	95,8	22,8
Eu ₂ O ₃	0,83	6,0	94,0	15,7
Dy ₂ O ₃	0	12,2	87,8	7,2
Yb ₂ O ₃	0	16,1	83,9	5,2
MoO ₃	0	20,6	79,1	3,8

*va/vp = seletividade em acetona/seletividade em propeno.

Tabela 4.3. Basicidade dos óxidos de actinídeos comerciais – desidrogenação/desidratação do 2-propanol em atmosfera oxidativa e em atmosfera inerte (valores entre parênteses) a 300 °C.

Óxidos	Total de sítios básicos (mmol CO ₂ /g.cat)	Sel. propeno (%)	Sel. acetona (%)	va/vp*
CaO	4,06	9,9 (8,0)	90,0 (92,0)	9,1 (11,5)
UO ₃	2,95	56,1 (40,0)	42,3 (60,0)	0,8 (1,5)
UO ₂	0,45	66,1 (21,7)	32,1 (78,3)	0,5 (3,6)
ThO ₂	0	77,9 (60,4)	21,1 (39,6)	0,3 (0,7)
MoO ₃	0	90,1 (77,6)	9,9 (22,4)	0,1 (0,3)

*va/vp = seletividade em acetona/seletividade em propeno.

A Figura 4.4 mostra que existe uma boa correlação entre os resultados de CO₂-TPD e os da reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol para os óxidos simples de lantanídeos. É possível concluir que a basicidade relativa dos óxidos de lantanídeos diminui ao longo da série, com exceção do CeO₂ que apresenta uma natureza relativa mais acídica

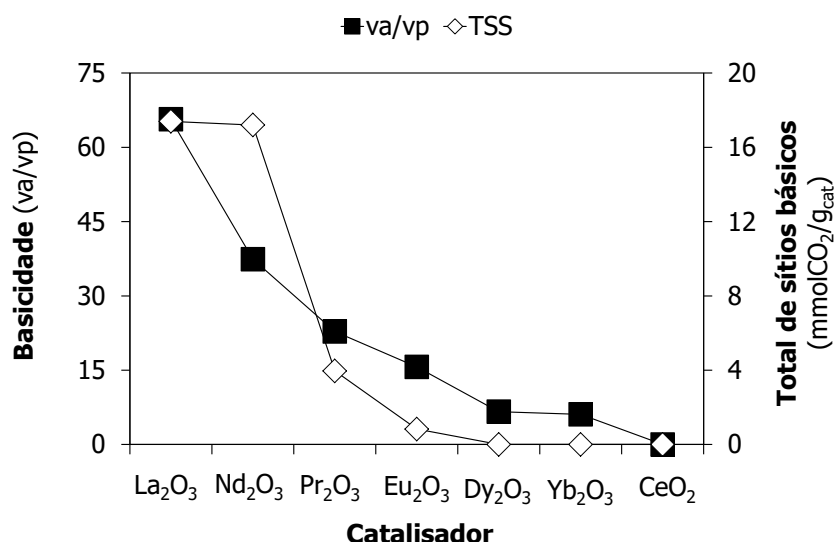


Figura 4.4. Propriedades ácido-base dos óxidos de actínídeos (TSS do *inglês total sites*, CO₂-TPD; va/vp, razão entre a seletividade da acetona (a) e do propeno (p) na desidratação/desidrogenação oxidativa do 2-propanol a 250 °C.

No caso dos actínídeos, o estudo da reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol para além de ser estudado em atmosfera oxidativa, foi também complementado com o estudo em atmosfera inerte (Tabela 4.3), uma vez que em atmosfera oxidativa os estados de oxidação do urânio variam. Os resultados obtidos por ambas as técnicas apresentam algumas divergências em relação ao UO₃ (Figura 4.5). Comparando estes resultados com os obtidos por CO₂-TPD, os da termodesorção do CO₂ apontam para um carácter básico do UO₃, enquanto os resultados da reação com o 2-propanol quer em atmosfera inerte quer em atmosfera oxidativa apontam para um carácter muito menos básico deste trióxido.

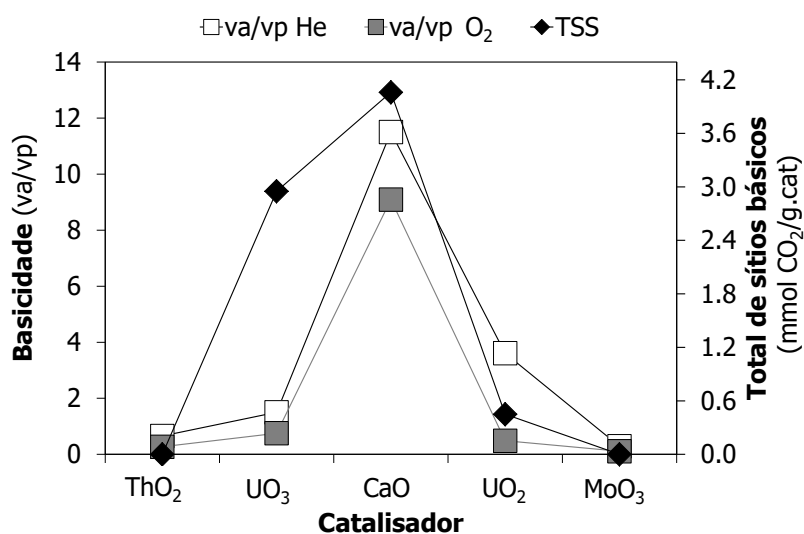


Figura 4.5. Propriedades ácido-base dos óxidos de actínídeos (TSS do *inglês total sites*, CO₂-TPD; va/vp, razão entre a seletividade da acetona (a) e do propeno (p) na desidrogenação/desidratação do 2-propanol 300 °C.

Para explicar alguns dos resultados obtidos foram realizados espectros de raios-X (XRD) após a reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol e para alguns casos também após o processo de CO₂-TPD. No caso do CaO, MoO₃ e ThO₂ não se observaram alterações significativas ou aparecimento de novos picos no difratograma (ver anexo II). Para os óxidos de urânio (UO₃ e UO₂), foi possível verificar que quando a reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol é realizada em atmosfera oxidativa o UO₂ é oxidado a UO₃ (fase hexagonal), o que explica os resultados tão similares (UO₃ v_a/v_p = 0,8; UO₂ v_a/v_p = 0,5 a 300 °C) (ver anexo II). Por outro lado, quando a reação é em atmosfera de hélio o valor de v_a/v_p (UO₂) é superior ao valor de v_a/v_p (UO₃), o que explica as diferenças e que nos permite concluir que o UO₂ tem uma natureza mais básica e o UO₃ mais acídica.

Tendo em conta os resultados obtidos é possível afirmar que as duas técnicas utilizadas para a caracterização ácido-base dos óxidos simples comerciais de elementos do bloco *f* apresentam uma boa correlação e que se complementam para a avaliação das propriedades ácido-base dos óxidos estudados.

4.3.2. ÓXIDOS BIMETÁLICOS

Os óxidos bimetÁLicos de níquel-elementos do bloco *f* (Pr, Gd, Th, U) e óxidos bimetÁLicos cálcio-actínídeos (Th, U) foram testados na desidrogenação/desidratação do 2-propanol. Os principais produtos da reação foram o propeno e a acetona. Na desidrogenação/desidratação oxidativa do 2-propanol a 300 °C foi detetado outro produto, o éter diisopropílico, mas em quantidades muito baixas < 2%, com exceção do NiO em que a percentagem foi superior (9%). No caso dos óxidos bimetÁLicos de níquel, os resultados obtidos para a desidrogenação/desidratação do 2-propanol quer em atmosfera oxidativa quer em atmosfera inerte encontram-se na Figura 4.6.

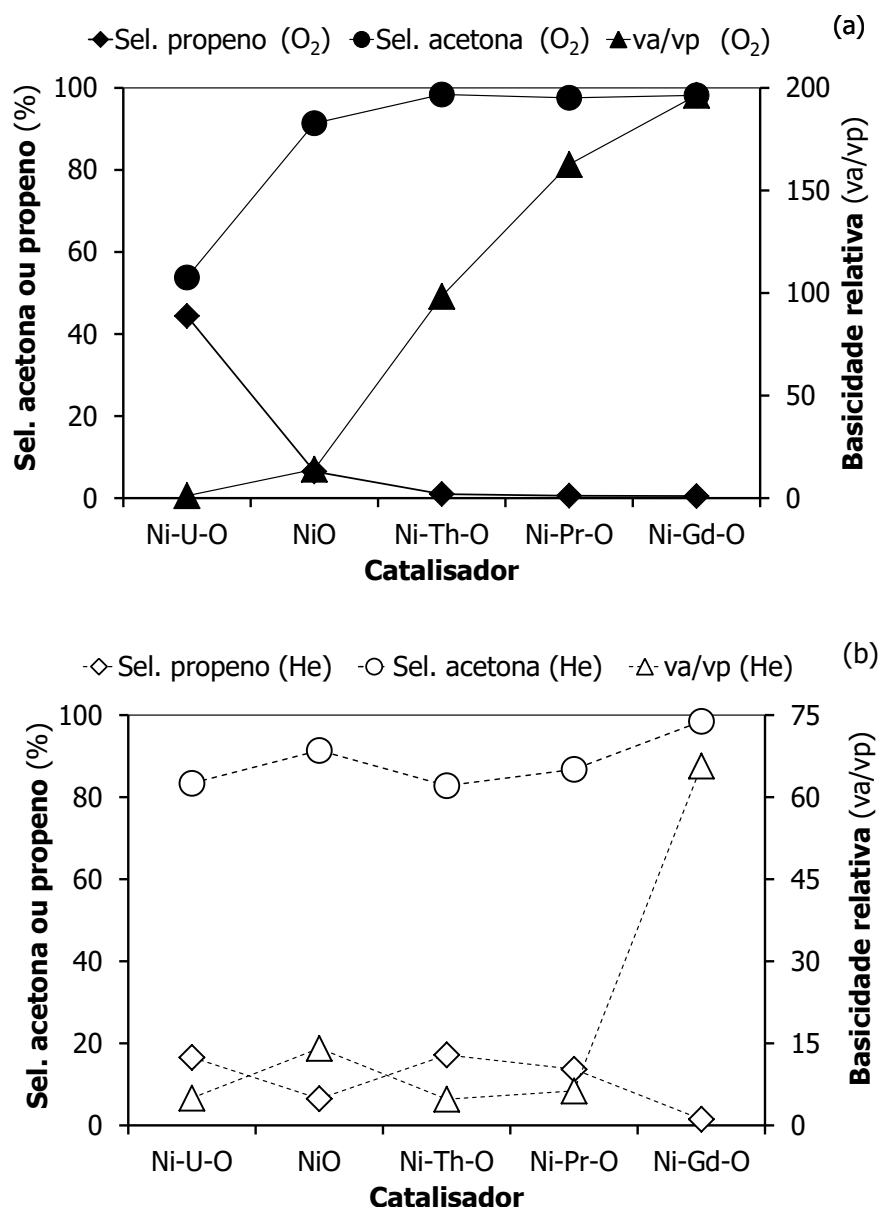


Figura 4.6. Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f*: desidrogenação/desidratação do 2-propanol (a) em atmosfera oxidativa e (b) atmosfera inerte a 300 °C.

No caso dos óxidos bimetálicos de níquel-praseodímio (Ni-Pr-O), níquel-gadolínio (Ni-Gd-O) e níquel-tório (Ni-Th-O), estes apresentam uma basicidade relativa (va/vp) muito superior quando a reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol é efetuada em atmosfera oxidativa (O_2), o que leva a crer que a reação nesta atmosfera poderá favorecer a reposição dos oxigénios mais lábeis da superfície óxida que se tenham coordenado ou consumido durante a reação. Para estes óxidos não foram observadas alterações nos difratogramas de XRD após a reação.

Por outro lado, o óxido bimetálico de níquel-urânio (Ni-U-O), apresenta um comportamento completamente diferente com uma basicidade relativa superior em

atmosfera inerte. Isto pode ser devido à possível redução da fase óxida de urânio UO_3 a UO_2 (este apresenta uma basicidade relativa superior que o UO_3 , Tabela 4.3). Já o NiO não apresenta diferença significativa em atmosfera oxidativa ou inerte. Assim sendo é possível concluir que os óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco f apresentam um carácter básico, com excepção do Ni-U-O .

Em relação aos resultados obtidos para os óxidos bimetálicos de cálcio-actinídeos, os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.7.

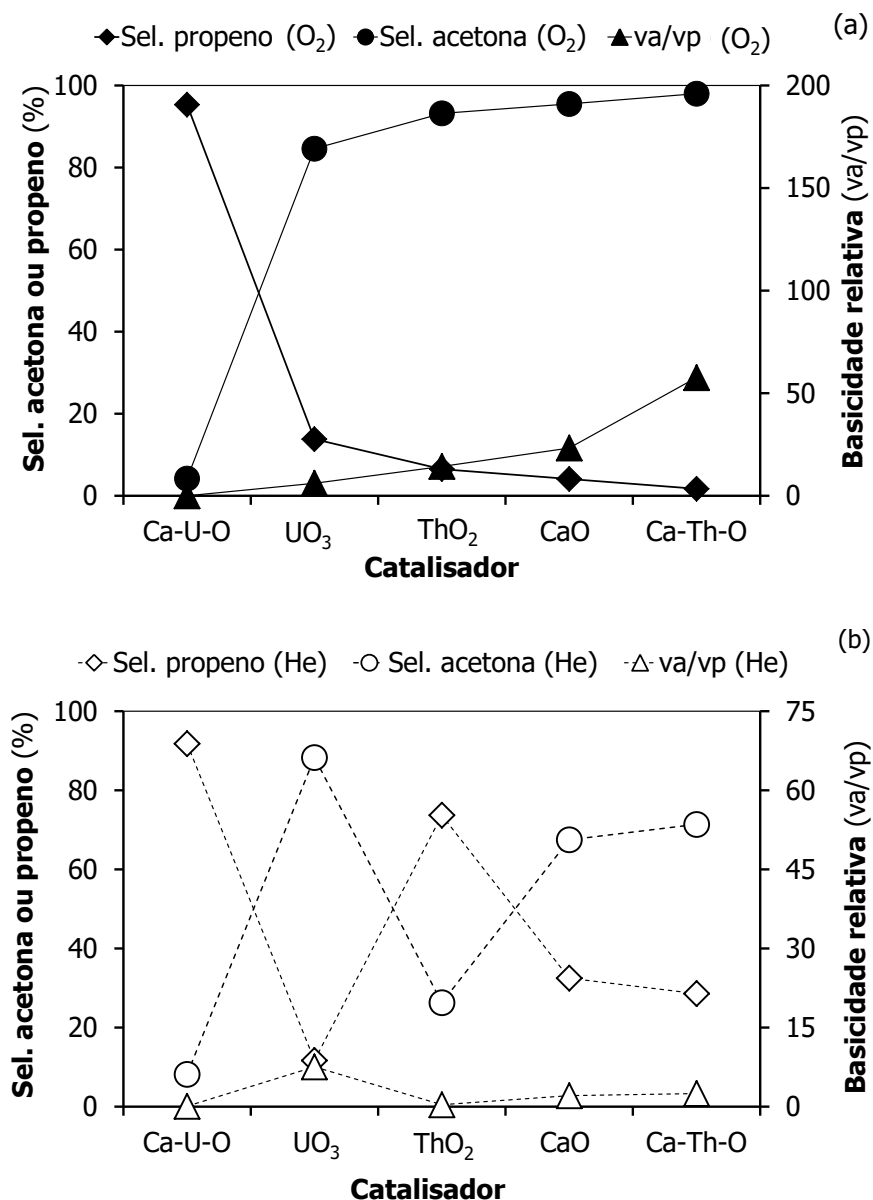


Figura 4.7. Propriedades ácido-base dos óxidos bimetálicos de cálcio-actinídeos: desidrogenação/desidratação do 2-propanol (a) em atmosfera oxidativa e (b) atmosfera inerte a 300 °C.

Tal como para os óxidos bimetálicos de níquel, também os de cálcio apresentam uma basicidade relativa (va/vp) superior quando a reação de desidrogenação/desidratação do 2-

propanol é efetuada em atmosfera oxidativa (O_2). A tendência relativa em cada atmosfera é também igual. O comportamento do UO_3 é similar tanto em atmosfera de hélio como em atmosfera de O_2 . Pela análise do XRD após a reação mostra que ocorre apenas a redução parcial do UO_3 a UO_2 , e não total como no caso dos óxidos simples de urânio, o que pode explicar este resultado.

Também o resultado obtido para o Ca-U-O é inesperado, visto que apresenta uma basicidade relativa bastante inferior à dos óxidos simples quer em atmosfera inerte quer em atmosfera oxidativa ($Ca-U-O < UO_3 < CaO$). Para explicar este resultado temos que ter em conta que a seletividade em propeno (desidratação do 2-propanol) apesar de estar maioritariamente associada aos sítios ácidos de uma dada amostra pode também estar ligada a sítios de natureza anfotérica ³¹, que no caso do óxido de urânio (VI) parece ser dominante.

Estes resultados obtidos confirmam a tendência obtida aquando do estudo de CO_2 -TPD, e em particular a baixa basicidade relativa do ThO_2 (Figuras 4.7 e 4.8).

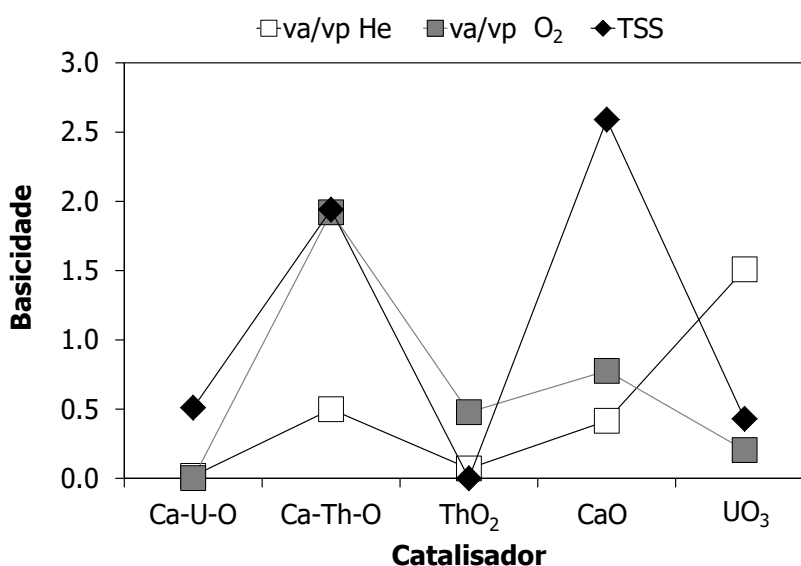


Figura 4.8. Propriedades acido-base dos óxidos bimetálicos de cálcio-actínídeos: (TSS do *inglês total sites*, CO_2 -TPD; va/vp, razão entre a seletividade da acetona (a) e do propeno (p) na decomposição oxidativa do 2-propanol 300 °C).

A evolução da basicidade relativa (va/vp) obtida quer em atmosfera inerte, quer em atmosfera oxidativa segue a evolução do total de sítios básicos obtidos por CO_2 -TPD. A única exceção é o UO_3 , em que o resultado obtido de basicidade relativa (va/vp) em atmosfera inerte difere da tendência. O que pode ser atribuído à formação de UO_2 durante a reação (confirmado por XRD), também observado para o UO_3 comercial (ver secção 4.3.1, Tabela 4.3), e já explicado anteriormente.

4.4. HIDROGENAÇÃO DO 2-METIL-1,3-BUTADIENO (ISOPRENO)

No que diz respeito à reação de hidrogenação seletiva do 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) é uma reação de interesse industrial com vista à obtenção de butenos que são importantes para a produção de aditivos oxigenados para combustíveis, de modo particular o éter metil *terc*-amílico (TAME do inglês *terc-amyl methyl ether*). Os produtos obtidos são o 2-metil-2-buteno (2M2B), o 2-metil-1-buteno (2M1B), o 3-metil-1-buteno (3M1B) e o 2-metil-butano ou isopentano (ISOP) (Figura 4.9), sendo este último o produto indesejado.

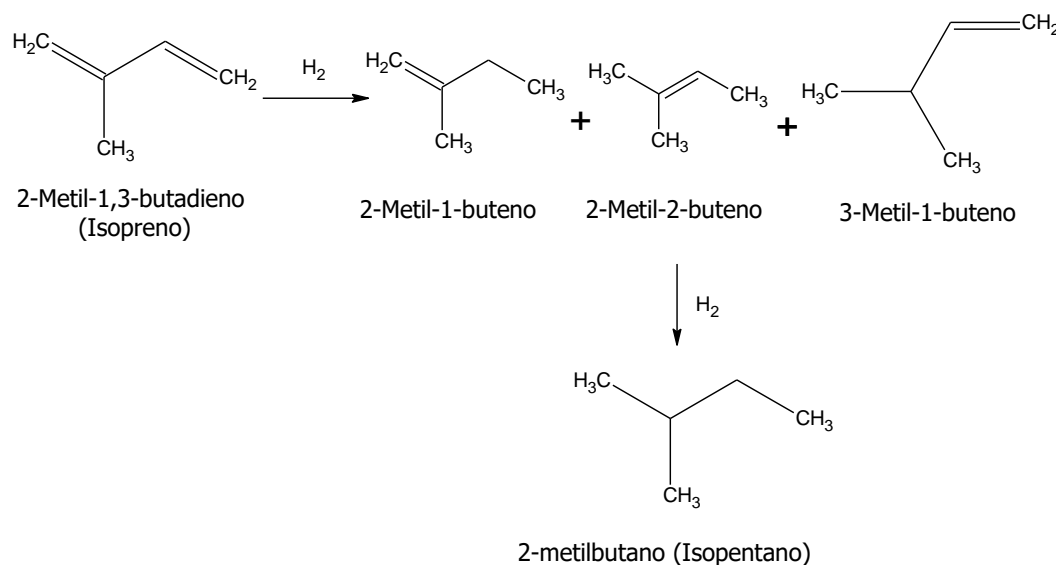


Figura 4.9. Esquema reacional da hidrogenação do 2-metil-1,3-butadieno.

A hidrogenação de 2-metil-1,3-butadieno (isopreno) foi escolhida como reação modelo para caracterizar o comportamento catalítico dos compostos intermetálicos, pois é um composto livre de oxigénio que não os oxida durante a reação e, ao mesmo tempo, dois dos produtos da reação de hidrogenação, o 2-metil-2-buteno e o 2-metil-1-buteno são os principais substratos para a produção do TAME. Foram feitos testes com os intermetálicos $LaNi_5$, $SmCo_5$ e $DyFe_3$ obtidos através da técnica de electrofiação. A reação foi estudada entre 150 e 250 °C. No caso do catalisador 5%Pt/ Al_2O_3 , o estudo foi feito num intervalo de temperatura mais baixa (70 a 150 °C), devido à sua elevada atividade. Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados obtidos. Os principais produtos obtidos foram o 2-metil-2-buteno (2M2B), o 2-metil-1-buteno (2M1B), o 3-metil-1-buteno (3M1B) e o 2-metil-butano ou isopentano (ISOP) (ver Figura 4.9).

Tabela 4.4. Resultados obtidos para a hidrogenação do isopreno a diferentes temperaturas, $WHSV \approx 20 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{isopreno}=3$, $t=1\text{h}$.

Composto	T (°C)	Conv. Isopreno (%)	Rendimento (g _{isopreno} /g _{cat} ·h)	Sel. ISOP (%)	Sel. 2M2B (%)	Sel. 2M1B (%)	Sel. 3M1B (%)	S * (%)
LaNi ₅	150	1,4	0,3	18,6	42,3	27,5	11,6	81,4
	175	6,1	1,2	10,2	39,4	34,7	15,6	89,8
	200	12,6	2,5	6,7	40,3	36,4	16,6	93,3
SmCo ₅	150	2,0	0,4	45,5	28,7	22,0	3,8	54,5
	175	4,4	1,0	19,1	26,2	41,6	13,1	80,9
	200	4,3	1,0	12,9	31,5	38,7	16,9	87,1
DyFe ₃	150	0,2	0,06	0	100	0	0	100
	200	0,6	0,14	8,9	62,1	18,6	10,5	91,1
	250	2,3	0,57	7,9	49,1	29,0	14,8	93,0
5%Pt/Al ₂ O ₃	70	56,2	9,3	47,6	18,4	23,0	11,0	52,4
	90	68,5	11,4	50,5	17,9	21,4	10,1	49,5
	110	80,5	13,4	43,7	25,3	21,8	9,2	56,3
	130	88,8	14,7	38,0	32,6	22,0	7,4	62,0
	150	93,3	15,5	33,1	38,2	22,7	6,0	66,9

*Soma da selectividade em isopentenos (2M2B+2M1B+3M1B).

Em relação aos compostos intermetálicos, as conversões são muito baixas sendo inferiores a 5% para o SmCo₅ e DyFe₃. Os produtos maioritários são os isopentenos (2M2B, 2M1B e 3M1B), com seletividades entre os 80 a 100%. Tendo em consideração que os isómeros 2M2B e 2M1B são mais importantes para a produção do TAME utilizado como aditivo na indústria petrolífera, os melhores resultados foram obtidos com os compostos LaNi₅ e o SmCo₅ com seletividades superiores a 70%.

A elevada seletividade em isopentenos deve-se ao facto do isopreno adsorver mais fortemente na superfície do catalisador do que os isopentenos ^{40,41}. Quando a conversão é baixa, o isopreno promove a dessorção dos isopentenos. Por outro lado, para conversões elevadas de isopreno, os isopentenos podem ser hidrogenados a isopentano antes que ocorra a dessorção ^{40,41}, o que acontece para o catalisador de 5%Pt/Al₂O₃, onde a seletividade em isopentenos é inferior a 70%.

A conversão em isopreno aumenta do seguinte modo para os catalisadores estudados: DyFe₃ < SmCo₅ < LaNi₅ < 5%Pt/Al₂O₃. Sabendo que os sítios ativos para esta reação são preferencialmente ácidos de Lewis (aceitadores de eletrões) ⁹, podemos apontar que o aumento da conversão possa estar correlacionado com o aumento de sítios de hidrogenação.

Em termos do mecanismo de formação dos isómeros, o 2M1B e o 3M1B são formados a partir de uma adição 1,2 de H₂, enquanto o isómero 2M2B é formado a partir de uma adição 1,4 de H₂ ou, para conversões mais elevadas (> 20%), pode também ser formado através da isomerização de 2M1B e 3M1B ⁴². Para todos os compostos intermetálicos testados a quantidade relativa entre os isómeros formados foi idêntica mas diferente da

teórica (2:1:1, 2M2B:2M1B:3M1B). No geral a 200 °C a razão obtida entre os isómeros (2M2B:2M1B:3M1B) foi de 1:1:0,5. As quantidades relativas dos isómeros formados, especialmente a baixa quantidade do isômero 3M1B, pode ser explicada tendo em conta o mecanismo que envolve a reação de intermediários π -alílicos onde a seletividade dos produtos reflete a estrutura e a reatividade dos intermediários ⁴¹ (Figura 4.10).

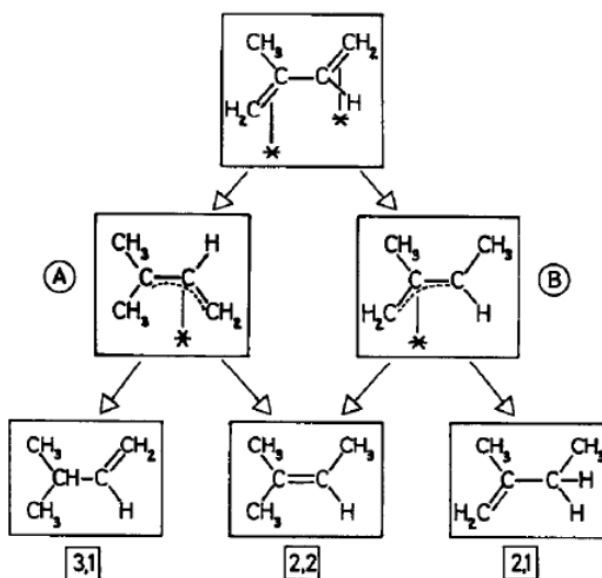


Figura 4.10. Esquema mecanístico da reação de hidrogenação do isopreno ⁴¹.

Posteriormente à adição do 1º átomo de hidrogénio, a posição preferencial para a adição do 2º átomo de hidrogénio será nas extremidades dos intermediários π alílicos, formados pelo efeito dos substituintes metilo na distribuição dos eletrões dos radicais π alílicos ^{40,41}. Os grupos alquilo são dadores de eletrões portanto com aumento do número de substituintes metilo a carga negativa do intermediário alílico aumenta. Neste caso, a baixa seletividade no isômero 3M1B podem ser explicada se o 2º átomo de hidrogénio preferir a ligação a um átomo de carbono que transporta uma carga negativa maior, o que implica átomos de hidrogénio carregados positivamente e uma adição 1,2 regioselectiva. Assim sendo a via (B) prevista na Figura 4.8 é, neste caso, a via preferencial. O que explica os resultados obtidos neste trabalho, nomeadamente as razões obtidas entre os isómeros (2MB1:2MB2:3M1B).

4.5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem afirmar que a maioria dos óxidos mono ou bimetálicos sintetizados e testados neste trabalho têm um carácter básico, o que é um factor importante para as reações de valorização do metano devido ao mecanismo envolvido para a ativação desta molécula ⁴³.

No caso do CO₂-TPD foi possível ordenar os catalisadores em termos de força e quantidade de sítios básicos. Com exceção do CeO₂, ThO₂, Ca-Ce-O, todos os óxidos analisados por esta técnica apresentam maioritariamente sítios básicos fortes (T_m > 650 °C). Na reação oxidativa do 2-propanol, verificou-se que o produto maioritário foi a acetona, indicando que a reação preferencial é a desidrogenação do 2-propanol que ocorre nos sítios básicos da superfície dos óxidos, ao invés da desidratação.

No caso dos óxidos de elementos do bloco *f* comerciais e dos óxidos bimetálicos de cálcio-actínídeos (Ca-An-O, An=Th, U) foi possível obter uma boa correlação entre os resultados obtidos por ambas as técnicas (CO₂-TPD e reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol). Para o caso particular do urânio devido aos diferentes estados de oxidação os resultados não são, nalguns casos, concordantes entre as duas técnicas. Tal deve-se a uma mudança do estado de oxidação/estrutura dos catalisadores durante o processo de análise.

Em relação aos compostos intermetálicos estudados na hidrogenação seletiva do isopreno, os que apresentaram melhores resultados foram o LaNi₅ e o SmCo₅ com seletividades em 2M2B e 2M1B superiores a 70%. Estes dois isómeros têm um interesse industrial acrescido devido à sua utilização na produção do éter *terc*-metil amílico (TAME), que um importante aditivo da gasolina.

4.6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Tanabe, K. *Solids Acids and Bases*; Academic Press: New York, 1970.
- (2) Busca, G. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 191.
- (3) Sun, C. H.; Berg, J. C. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *105*, 151.
- (4) Tamura, M.; Shimizu, K.; Satsuma, A. *Applied Catalysis A-General* **2012**, *433*, 135.
- (5) Bailly, M. L.; Chizallet, C.; Costentin, G.; Krafft, J. M.; Lauron-Pernot, H.; Che, M. *Journal of Catalysis* **2005**, *235*, 413.
- (6) Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *218*, 81.
- (7) Kassner, P.; Baerns, M. *Applied Catalysis A-General* **1996**, *139*, 107.
- (8) Peng, L. M.; Grey, C. P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *116*, 277.
- (9) Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Delmon, B., Yates, J. T., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1989; Vol. 51.
- (10) Aramendia, M. A.; Borau, V.; Garcia, I. M.; Jimenez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. *Applied Catalysis A-General* **1999**, *184*, 115.
- (11) Martin, D.; Duprez, D. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *118*, 113.
- (12) Branco, J. B.; Dias, C. J.; Goncalves, A. P. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *478*, 687.

- (13) Bautista, F. M.; Campelo, J. M.; García, A.; Luna, D.; Marinas, J. M. *Catalysis Today* **2003**, 78, 269.
- (14) Manriquez, M. E.; Lopez, T.; Gomez, R.; Navarrete, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 220, 229.
- (15) Gervasini, A.; Auroux, A. *Journal of Catalysis* **1991**, 131, 190.
- (16) Lahousse, C.; Bachelier, J.; Lavalley, J. C.; Lauronpernot, H.; Legovic, A. M. *Journal of Molecular Catalysis* **1994**, 87, 329.
- (17) Diez, V. K.; Apesteguia, C. R.; Di Cosimo, J. I. *Catalysis Today* **2000**, 63, 53.
- (18) Novikova, L.; Roessner, F.; Belchinskaya, L.; AlSawalha, M.; Krupskaya, V. *Applied Clay Science* **2014**, 101, 229.
- (19) Mikami, M.; Imamura, H.; Tsuchiya, S. *Nippon Kagaku Kaishi* **1985**, 1311.
- (20) Rekoske, J. E.; Barteau, M. A. *Journal of Catalysis* **1997**, 165, 57.
- (21) Ai, M. *Journal of Catalysis* **1975**, 40, 327.
- (22) Ai, M. *Journal of Catalysis* **1975**, 40, 318.
- (23) Ai, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1976**, 49, 1328.
- (24) Ai, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1977**, 50, 2579.
- (25) Ai, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1977**, 50, 355.
- (26) Ai, M.; Suzuki, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1973**, 46, 321.
- (27) Ai, M.; Suzuki, S. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1974**, 47, 3074.
- (28) Ai, M. *Journal of Catalysis* **1977**, 50, 291.
- (29) Ai, M.; Ikawa, T. *Journal of Catalysis* **1975**, 40, 203.
- (30) Ai, M.; Suzuki, S. *Journal of Catalysis* **1973**, 30, 362.
- (31) Gervasini, A.; Fenyvesi, J.; Auroux, A. *Catalysis Letters* **1997**, 43, 219.
- (32) Thomke, K. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Frankfurt* **1977**, 106, 225.
- (33) Thomke, K. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Frankfurt* **1977**, 105, 87.
- (34) Sato, S.; Takahashi, R.; Sodesawa, T.; Igarashi, A.; Inoue, H. *Applied Catalysis A-General* **2007**, 328, 109.
- (35) Sato, S.; Takahashi, R.; Kobune, M.; Gotoh, H. *Applied Catalysis A-General* **2009**, 356, 57.
- (36) Choudhary, V. R.; Rane, V. H. *Journal of Catalysis* **1991**, 130, 411.
- (37) Lamotte, J.; Lavalley, J. C.; Druet, E.; Freund, E. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1983**, 79, 2219.
- (38) Baidya, T.; van Vegten, N.; Jiang, Y. J.; Krumeich, F.; Baiker, A. *Applied Catalysis A-General* **2011**, 391, 205.
- (39) Kulkarni, D.; Wachs, S. E. *Applied Catalysis A-General* **2002**, 237, 121.
- (40) Branco, J. B.; Goncalves, A. P.; de Mato, A. P. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 465, 361.
- (41) Bachir, R.; Marecot, P.; Didillon, B.; Barbier, J. *Applied Catalysis A-General* **1997**, 164, 313.
- (42) Aduriz, H. R.; Bodnariuk, P.; Coq, B.; Figueras, F. *Journal of Catalysis* **1991**, 129, 47.
- (43) Lunsford, J. H. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, 34, 970.

VALORIZAÇÃO DO METANO E DIÓXIDO DE CARBONO: PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

CONTEÚDO

5.1. OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO (POM)	133
5.2. ÓXIDOS SIMPLES DE ELEMENTOS DO BLOCO <i>f</i>	133
5.3. ÓXIDOS BIMETÁLICOS NI-ELEMENTO DO BLOCO <i>f</i>	136
5.4. CONCLUSÃO	150
5.5. BIBLIOGRAFIA	151

Neste capítulo são descritos os resultados da atividade catalítica dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f*, para a produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). Foi avaliada a influência de parâmetros como a temperatura, o GHSV, tempo de reação e o agente oxidante na conversão do metano e seletividade em H_2 e CO .

É descrita a análise comparativa dos resultados catalíticos dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* com óxidos similares obtidos por outros métodos (ex. oxidação controlada de compostos intermetálicos) e com catalisador comercial (5% em peso $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

5.1. OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO (POM)

A importância industrial da obtenção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) e algumas dificuldades no processo industrial implementado (reforma do vapor, SRM) têm feito que ao longo dos últimos 20-30 anos tenham sido muitos os estudos sobre a conversão do metano em gás de síntese, tanto através da POM como da DRM (reforma seca do metano), como vias alternativas ¹⁻³ à SRM.

A utilização de catalisadores à base de níquel, em substituição dos com metais nobres, constituiria uma grande vantagem económica. Nesse sentido muitos têm sido os estudos feitos para melhorar tanto a atividade catalítica como a capacidade para resistir à deposição de carbono e à sinterização de partículas de Ni, fatores responsáveis pela desativação deste tipo de catalisadores ⁴.

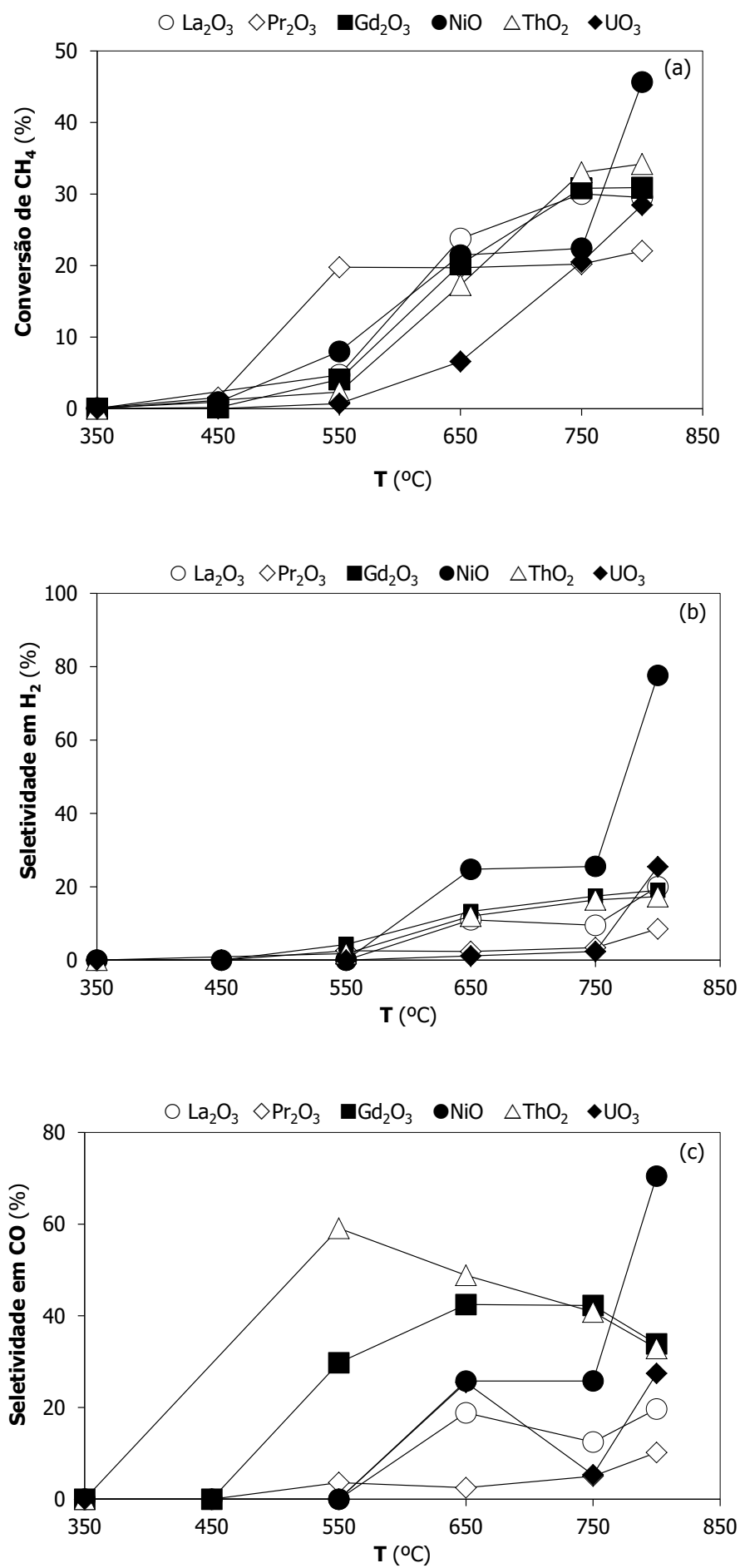
Como já foi referido na introdução a POM, é uma reação exotérmica e a produção de calor da reação pode conduzir à formação de gradientes de temperatura ("hot spots") no leito catalítico que impulsionam à sinterização e desativação dos catalisadores ⁵.

Para minimizar ou suprimir estes problemas, inerentes à utilização de catalisadores à base de níquel, vários estudos têm sugerido a adição de óxidos de lantanídeos ou de óxidos de metais-alcalinos, ou até mesmo a sua utilização como suporte ou "co-metal" ⁶, bem como a diminuição do tamanho das partículas de níquel ⁷. Nas secções seguintes serão apresentados os resultados obtidos na utilização de óxidos simples de elementos do bloco *f* e óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* (lantanídeos e actinídeos) para a reação de oxidação parcial do metano, assim como o estudo de algumas propriedades que nos permitiram compreender a influência do elemento do bloco *f*.

5.2. ÓXIDOS SIMPLES DE ELEMENTOS DO BLOCO *f*

A reação foi estudada no intervalo de temperatura de 350 °C a 800 °C, e os principais produtos da reação foram o CO_2 , os hidrocarbonetos C_2 (etano e etileno) e o gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$).

Na Figura 5.1 (a-e) é possível observar que para temperaturas inferiores a 550 °C os óxidos simples não são ativos, sendo as conversões de metano inferiores a 1 % [Figura 5.1 (a)] e o CO_2 o único produto da reação [Figura 5.1 (d)]. Para a maioria dos casos, a partir dos 550 °C, existe um aumento significativo da conversão de metano e como também um aumento, das seletividades em H_2 , CO [Figura 5.1 (b) e (c)] e C_2 [Figura 5.1 (e)] (exceto para o ThO_2). No entanto, o produto maioritário continua a ser o CO_2 , com seletividade sempre superior a 40%, com exceção do NiO , a $T > 750$ °C [Figura 5.1 (d)].



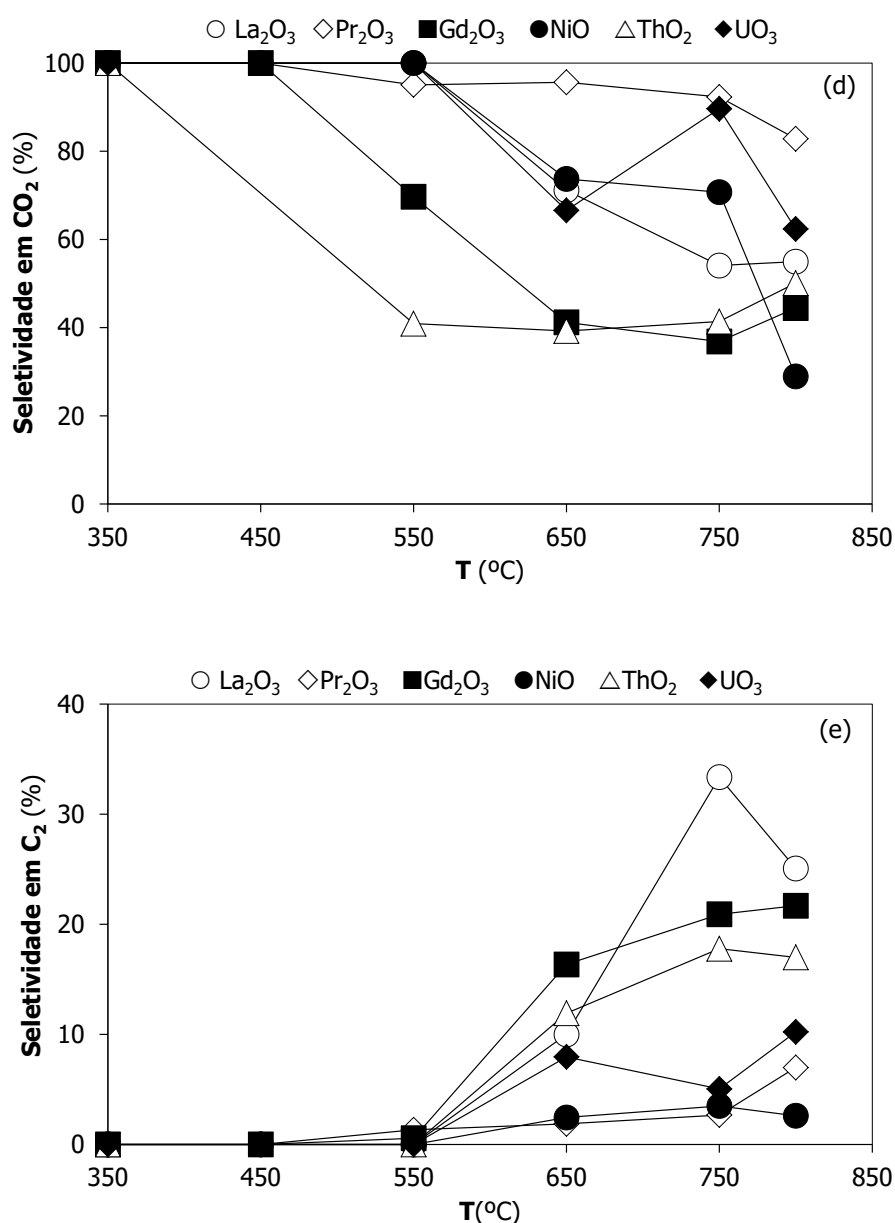


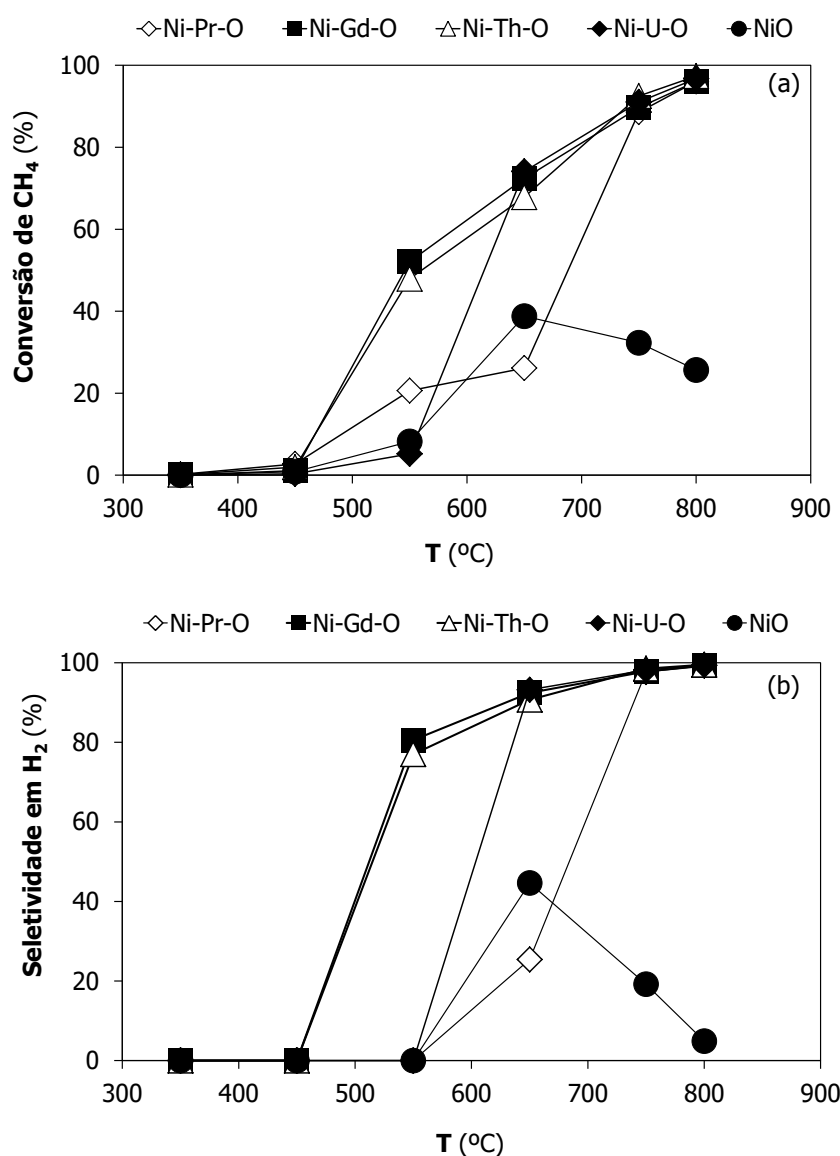
Figura 5.1. Efeito da temperatura no comportamento catalítico dos óxidos simples de elementos do bloco *f* e de níquel (a) conversão do CH₄; (b) seletividade em H₂; (c) seletividade em CO; (d) seletividade em CO₂ e (e) seletividade em hidrocarbonetos C₂ (etano e etileno).

Estes resultados indicam, como esperado, que o óxido de níquel puro é o catalisador mais ativo e seletivo para o gás de síntese. Por outro lado, bons resultados em hidrocarbonetos foram predominantemente obtidos sobre Ln₂O₃ (Ln=La, Gd) e ThO₂. Assim sendo e tendo em conta o que já referimos anteriormente de que a combinação do óxido de níquel com outros óxidos nomeadamente óxidos de elementos do bloco *f* diminui os problemas de sinterização do níquel e deposição de carbono (fatores que levam à desativação do catalisador)⁶, foi de seguida estudado o comportamento dos catalisadores de óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f*, aliando estas vantagens ao facto de estes terem sido sintetizados via sol-gel com consequente formação de nanopartículas.

5.3. ÓXIDOS BIMETÁLICOS DE Ni-ELEMENTO DO BLOCO *f*

5.3.1. EFEITO DA TEMPERATURA

A oxidação parcial do metano (POM) foi estudada entre 350 e 800 °C [Figura 5.2 (a-d)]. Os principais produtos obtidos nesta reação foram H_2 , CO e CO_2 . A conversão de CH_4 e a produção de gás de síntese (H_2 e CO) aumentam com a temperatura, enquanto a seletividade em CO_2 diminui. Para as temperaturas mais baixas estudadas (350 e 450 °C) a conversão do metano foi inferior a 1% sendo o único produto detectado o CO_2 (Figura 5.2). Para $T \geq 550$ °C, todos os óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* mostraram atividade e seletividade elevadas para a produção de gás de síntese (H_2 +CO). Em relação à seletividade em CO_2 esta diminui significativamente a partir dos 650 °C (< 20 %) para todos os óxidos bimetálicos exceto para o Ni-Pr-O e NiO (sintetizado pelo método sol-gel), [Figura 5.2 (d)]. No caso dos óxidos Ni-Pr-O e NiO, a produção de hidrocarbonetos C_2 também foi observada com seletividades muito baixas (< 1 ou 6 %, respectivamente).



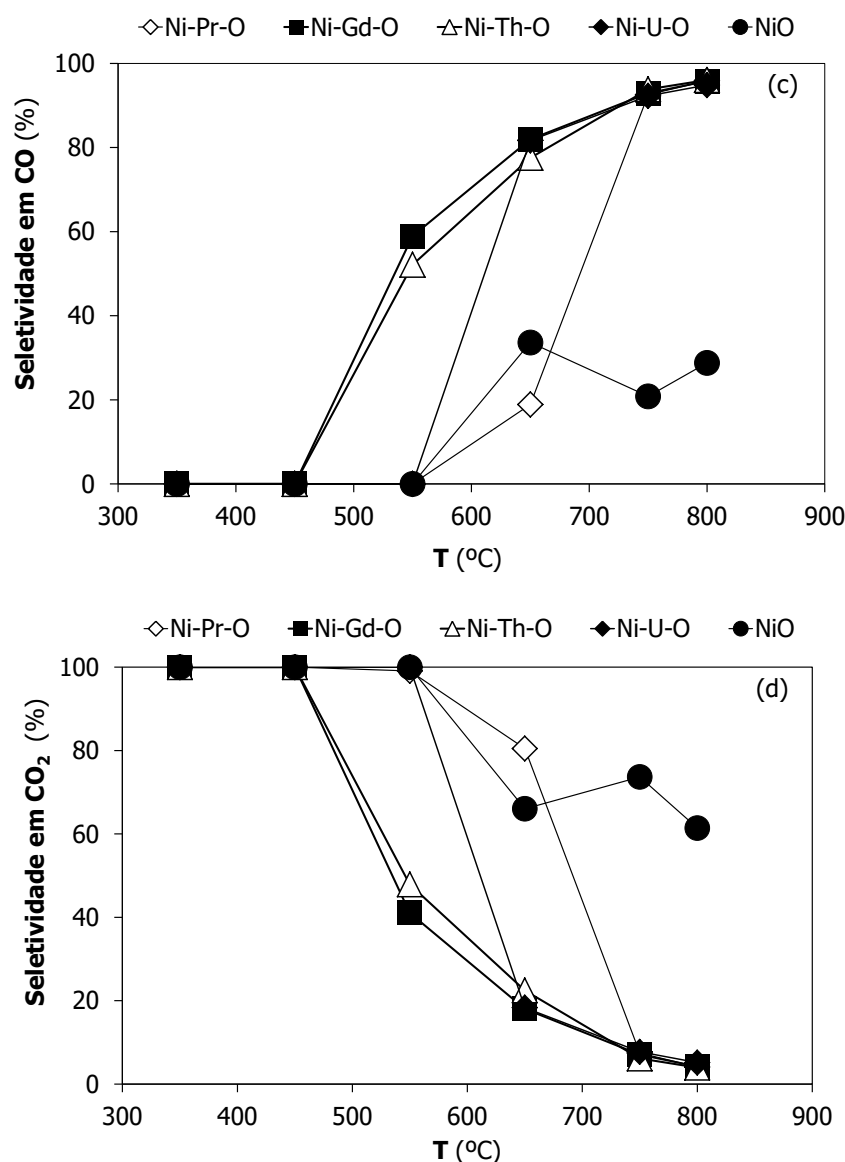


Figura 5.2. Efeito da temperatura no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos de Ni-elementos do bloco *f* (a) conversão do CH₄; (b) seletividade em H₂; (c) seletividade em CO e (d) seletividade em CO₂.

Como acima referido, os resultados obtidos a $T > 550$ °C indicam que os óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* são seletivos para a produção de gás de síntese. Para esta seletividade elevada podem contribuir características de adsorção do CO e do H₂^{8,9}. Sucintamente, o CO adsorve fortemente sobre a superfície do catalisador onde se combina facilmente com as espécies de oxigénio adsorvidas para produzir CO₂ a baixa temperatura. Além disso, a dessorção de CO aumenta com a temperatura, o que conduz a um aumento da seletividade em CO e a uma diminuição da seletividade em CO₂. Por outro lado, o hidrogénio é facilmente dessorvido da superfície dos catalisadores e o aumento da seletividade em H₂ com a temperatura é devido, principalmente, ao aumento da conversão

do metano. No entanto, estas explicações parecem também implicar uma importante participação do óxido do elemento do bloco *f* na atividade catalítica e seletividade.

Tendo em conta os resultados obtidos é possível afirmar que os óxidos bimetálicos de níquel-gadolínio (Ni-Gd-O) e níquel-tório (Ni-Th-O) são mais ativos e seletivos que os óxidos bimetálicos Ni-Pr e Ni-U, a mais baixas temperaturas ($T \leq 650$ °C). Este facto pode estar relacionado com uma interação entre o níquel e o elemento do bloco *f*. De forma a compreender melhor o seu comportamento catalítico foi avaliada a influência do elemento do bloco *f* nas propriedades destes óxidos bimetálicos.

5.3.2. INFLUÊNCIA DO ELEMENTO DO BLOCO *f*

De um modo geral é aceite que neste tipo de catalisadores a fase ativa é o níquel e que a atividade para a reação de POM pode depender da sua dispersão e tamanho^{7,10-14}. Por outro lado, o óxido de elemento do bloco *f* poderá também ter alguma influência na *performance* catalítica e para isso podem contribuir as suas propriedades intrínsecas. Por isso foram estudadas as propriedades de redução (ver capítulo 3, secção 3.2.2) e ácido-base (ver capítulo 4, secção 4.3.2) dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f*, sendo possível afirmar que a redução da fase de óxido de níquel nestes óxidos ocorre a uma temperatura mais elevada [Ni-Pr-O (328 °C); Ni-Gd-O (338 °C); Ni-Th-O (293 °C); Ni-U-O (328 °C)] do que a de NiO puro obtido pela mesma via (238 °C), o que aponta para a existência de uma importante interação sinérgica entre a fase de óxido de níquel e as fases óxidas dos elementos do bloco *f*. Nos casos estudados, a temperatura de redução do óxido de níquel aumenta com a diminuição do raio atómico do elemento para o caso dos lantanídeos e dos actínídeos.

No entanto a maior atividade e seletividade observada a $T < 750$ °C sob o Ni-Gd-O e o Ni-Th-O não podem ser apenas explicadas pelas diferenças nos espectros de TPR. A maior estabilidade do catalisador de Ni-Gd-O (maior temperatura de redução) em comparação com o catalisador de Ni-Th-O, é atribuída a uma forte interação entre os dois elementos que dificulta a redutibilidade/mobilidade/atividade da fase ativa de níquel e pode explicar as diferenças entre estes dois catalisadores. Por outro lado, a redução da fase de óxido do elemento do bloco *f* não foi observada nos espectros de TPR para o Ni-Pr-O e Ni-U-O, o que poderá representar uma maior estabilidade destes óxidos bimetálicos.

Não tendo sido possível obter nenhuma correlação direta entre a temperatura de redução da fase ativa e a atividade catalítica, foi também avaliada a influência da basicidade destes catalisadores na sua *performance* catalítica (Figura 5.3).

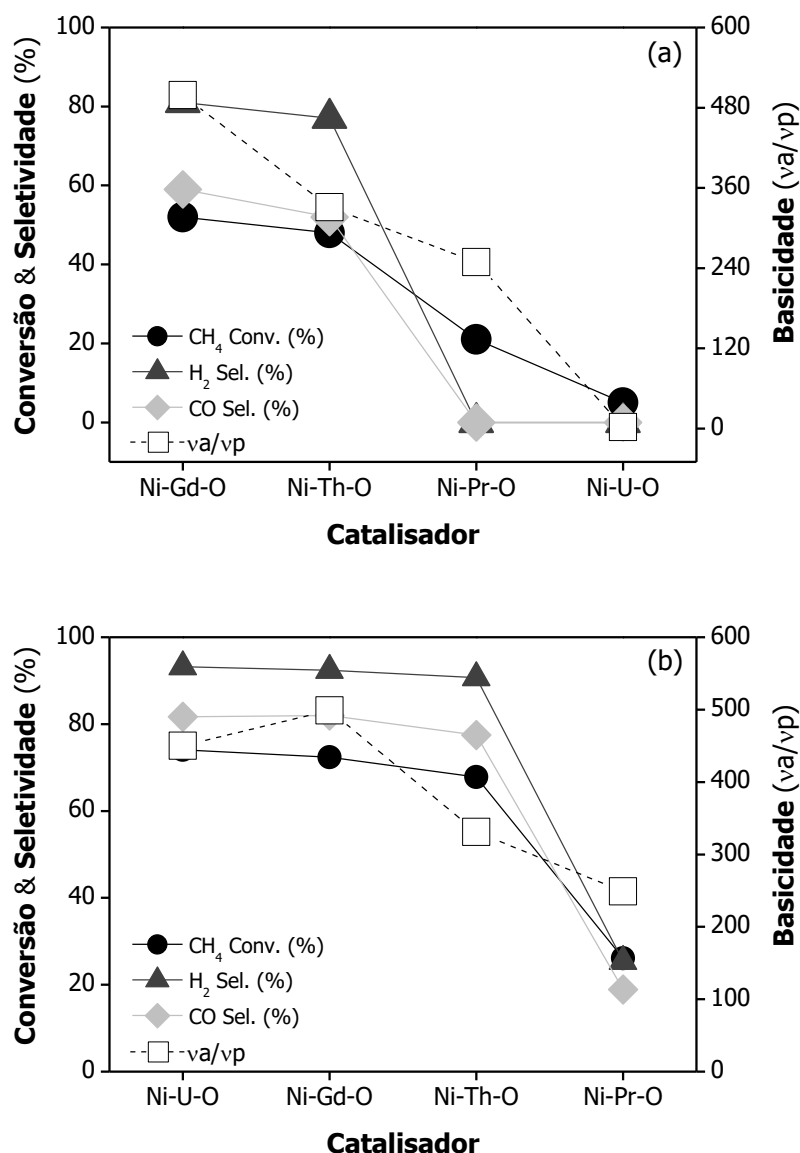


Figura 5.3. Influência da basicidade relativa (va/vp) no comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos de níquel-elementos do bloco *f* a (a) 550 °C e (b) 650 °C.

Pela análise dos resultados verifica-se que os catalisadores com maior basicidade apresentam uma conversão de metano e seletividade em gás de síntese mais elevadas. São também aqueles em que após reação de oxidação do metano foi observada a formação de níquel metálico (Figura 5.4). No caso do óxido bimetalítico de níquel-urânio, as fases de urânio são diferentes, a diferentes temperaturas de reação. A 550 °C é observada a fase α -UNiO₄ enquanto a 650 °C é a fase UO₃ que está presente. Devido a este factor, o óxido bimetalítico de níquel-urânio tem uma basicidade diferente, dependente da fase de urânio, a diferentes temperaturas (ver capítulo 4).

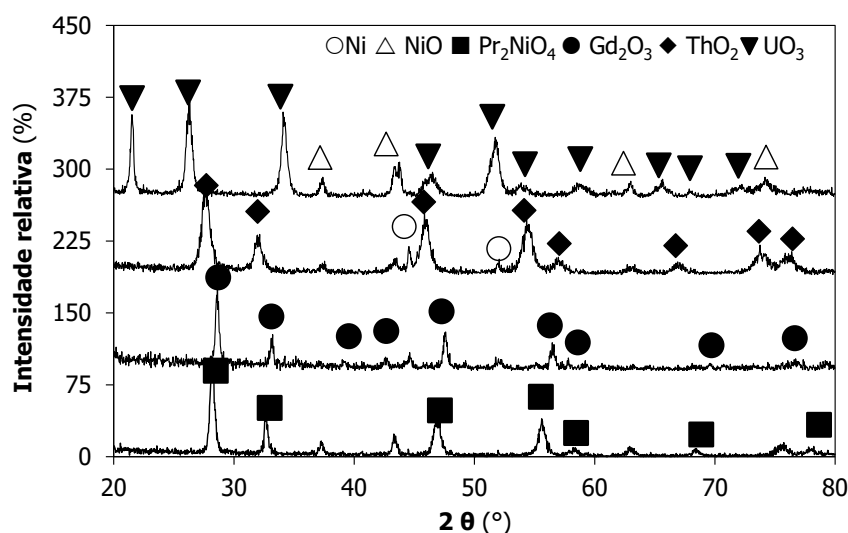


Figure 5.4. Difractogramas de XRD dos óxidos bimetálicos de níquel-elementos do bloco *f* (Pr, Gd, Th, U) após a reação de oxidação do metano.

Para as temperaturas de reação estudadas superiores a 650 °C, devido não só à similitude dos resultados catalíticos, como também às possíveis alterações na superfície do catalisador que conduzam a alterações na basicidade, não foi possível estabelecer uma correlação com a basicidade dos óxidos bimetálicos Ni-elemento do bloco *f*.

Outro aspeto importante que tem que ser levado em consideração, para além das propriedades dos óxidos bimetálicos, é o mecanismo da reação para explicar as diferenças reacionais observadas entre os dois grupos de óxidos bimetálicos: Ni-Gd-O/Ni-Th-O e Ni-Pr-O/Ni-U-O.

Podem ser usadas duas vias para explicar a formação de gás de síntese: (i) o mecanismo de combustão-reforma (CRR do inglês "*combustion-reforming mechanism*"), em que o CO₂ e H₂O são os produtos primários da combustão do metano, que é seguida das reações de reforma do vapor e seca; (ii) o mecanismo de pirólise, na qual o CO é produzido diretamente sem a pré-formação de CO₂ ^{1,14,15}.

Neste trabalho, a formação de níquel metálico não foi observada para os catalisadores Ni-Pr-O e Ni-U-O sobre a qual o único produto observado, a baixa temperatura, foi o CO₂. Pelo contrário, para os catalisadores Ni-Gd-O e Ni-Th-O a formação de níquel metálico correlaciona-se com a formação de gás de síntese como o principal produto e, por conseguinte, a reação parece seguir o mecanismo de pirólise. A influência da basicidade (Figura 5.3) sugere igualmente que as espécies de oxigénio superficiais, tais como os hidróxidos, estão diretamente relacionadas com a atividade e seletividade do catalisador ¹⁶. Uma maior basicidade implica uma maior concentração de grupos OH e um aumento da

força oxidante dos catalisadores ⁸, o que suporta maior produção de gás de síntese observada para os óxidos bimetálicos níquel-gadolínio (Ni-Gd-O) e níquel-tório (Ni-Th-O).

Pode-se afirmar então que existe um sinergismo entre o níquel (fase ativa) e o elemento do bloco *f* que leva ao bom desempenho dos catalisadores de Ni-Ln-O (Ln=Pr, Gd) e Ni-An-O (An=Th,U) para a reação de POM: quando o gadolínio substitui o prasodímio (a 650 °C, a seletividade em H₂ é ≈25% para o Ni-Pr-O e >90 % para o Ni-Gd-O) e também aumenta significativamente quando o tório substitui o urânio (a 550 °C, a seletividade em H₂ é 0% para o Ni-U-O e >70% para o Ni-Th-O).

5.3.3. ESTUDO DA REFORMA SECA DO METANO (CH₄+CO₂)

Os bons resultados obtidos durante o estudo da reação de oxidação parcial do metano (POM) em que o agente oxidante é o O₂, foram complementados com o estudo para a reação em que o agente oxidante é o CO₂ (DRM, reforma seca do metano). A reação foi estudada no intervalo de temperaturas de 550 e 750 °C, em condições experimentais idênticas às utilizadas na POM. Do mesmo modo que na POM, também para esta reação a conversão do metano e seletividade em gás de síntese (H₂+CO, únicos produtos) aumentam com a temperatura.

Os resultados obtidos sobre os óxidos bimetálicos de Ni-elemento do bloco *f* mostram que a temperatura tem um efeito positivo na conversão do metano e seletividade em gás de síntese (CO+H₂ são os únicos produtos da reação). Mostram também que, apesar da reação com o CO₂ (DRM) ser endotérmica, os óxidos bimetálicos conseguem manter uma atividade e seletividade elevadas, em particular a um GHSV de 8500 mL/g.h, para T ≥ 650 °C. Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os resultados obtidos para a reforma seca do metano para duas velocidades espaciais horárias (GHSV do inglês *gas hourly space velocity*), 8500 e 70000 mLCH₄/g.h, respectivamente e diferentes agentes oxidantes (O₂ e CO₂).

Tabela 5.1. Efeito dos agentes oxidantes na atividade e seletividade dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* (GHSV=8500 mL/g.h).

Óxidos	T (°C)	Conv. CH ₄ (%)		Sel. H ₂ (%)		Sel. CO (%)		H ₂ /CO	
		O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
Ni-Gd-O	550	52,1	-	80,6	-	58,9	-	2,7	-
	650	72,4	-	92,4	-	82,0	-	2,3	-
	750	89,7	-	97,8	-	92,9	-	2,1	-
Ni-Th-O	550	47,9	71,8	77,0	69,6	52,1	100	3,0	0,69
	650	63,9	94,1	90,7	94,2	77,5	100	2,3	0,94
	750	92,5	97,4	98,5	97,3	93,9	100	2,1	0,97
Ni-U-O	550	5,2	0	0	0	0	100	0	0
	650	74,1	97,9	93,2	98,2	81,7	100	2,4	0,98
	750	91,1	99,9	98,2	99,9	92,3	100	2,1	0,99

Tabela 5.2. Efeito dos agentes oxidantes na atividade e seletividade dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* (GHSV=70000 mL/g.h).

Óxidos	T (°C)	Conv. CH ₄ (%)		Sel. H ₂ (%)		Sel. CO (%)		H ₂ /CO	
		O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
Ni-Gd-O	550	39,9	39,2	60,1	47,7	20,2	100	5,9	0,48
	650	59,8	53,7	84,5	66,2	69,9	100	2,4	0,66
	750	83,0	81,6	95,6	92,1	85,7	100	2,2	0,92
Ni-Th-O	550	59,8	9,6	75,3	4,7	22,5	100	6,7	0,047
	650	81,8	33,6	94,2	22,1	51,3	100	3,7	0,22
	750	96,9	60,3	99,3	60,3	70,6	100	2,8	0,60
Ni-U-O	550	0,90	1,4	0	0	0	100	0	0
	650	10,4	42,9	1,1	37,4	30,1	100	0,07	0,37
	750	91,1	76,1	97,9	81,5	87,8	100	2,2	0,82

Para o GHSV = 8500 mL/g.h, os catalisadores de Ni-actinídeos apresentam uma boa *performance* catalítica com elevada seletividade para o gás de síntese (> 95%, a 650 °C), de que se destaca o óxido bimetálico de Ni-U com 99,9% de conversão de metano e seletividade em gás de síntese, a 750 °C. Relativamente à razão de H₂/CO foi obtida a razão esperada (H₂/CO=1) para esta reação que é menor comparativamente à obtida para a reação de POM (H₂/CO=2). Quando o agente oxidante é o CO₂ comparativamente ao O₂, a formação de “*coke*” na superfície de catalisadores de níquel é normalmente maior ⁴. No entanto, os resultados obtidos vêm comprovar a boa resistência destes óxidos bimetálicos Ni-An (An=Th, U) à formação de “*coke*” e consequente desativação. Uma possibilidade é de que o tipo de carbono depositado à superfície seja mais facilmente oxidado, o que diminui substancialmente a probabilidade de desativação do catalisador.

Com o aumento do GHSV, de um modo geral, a conversão diminui de forma mais acentuada quando o CO₂ é usado como agente oxidante. Com o aumento do GHSV o tempo de contacto entre os reagentes e a superfície do catalisador diminui, sendo esperado uma diminuição na atividade e seletividade. Usando o CO₂ e a alta temperatura, a conversão de metano e a seletividade em gás de síntese são superiores a 75 % (T=750 °C), com exceção do óxido bimetálico de níquel-tório, que apresenta percentagens ligeiramente inferiores. Este resultado pode indicar uma maior deposição de carbono neste catalisador.

Na sua maioria, os óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* mostraram ser bastante ativos para a reação como o CO₂, alargando-se assim as suas potenciais aplicações catalíticas.

5.3.4. ESTUDO DE ESTABILIDADE

Os catalisadores além de ativos e seletivos devem possuir elevada estabilidade temporal, a qual é essencial para possíveis aplicações práticas. Neste trabalho, tendo em conta os catalisadores mais ativos e seletivos para a produção de gás de síntese, foi estudada a estabilidade de alguns óxidos bimetalícos de níquel-elemento de bloco *f*: a diferentes temperaturas e diferentes GHSV, e avaliado o seu efeito na atividade e seletividade. Como exemplo, as Figuras 5.5 e 5.6 mostram os resultados obtidos para o óxido bimetalíco Ni-Gd. A Figura 5.5 apresenta a conversão do metano e a Figura 5.6 as seletividades em H_2 e CO ao longo do tempo de reação para dois GHSV diferentes 8500 e 70000 mL CH_4 /g $_{cat}$.h. É possível verificar que independentemente do GHSV tanto a conversão do metano como a seletividade em gás de síntese permanece estável para todas as temperaturas de reação estudadas.

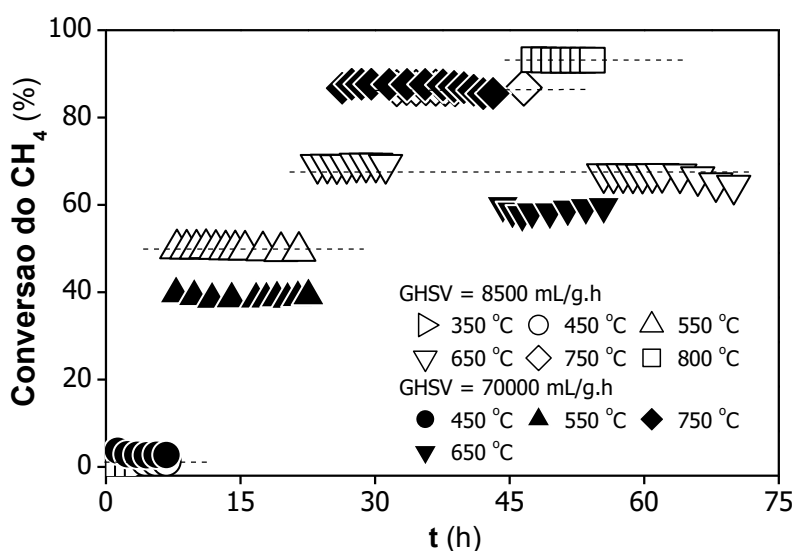


Figura 5.5. Estudo de estabilidade do óxido bimetalíco de níquel-gadolínio: efeito da temperatura e GHSV na conversão do CH_4 (símbolos brancos para GHSV de 8500 mL/g.h, e símbolos pretos para GHSV de 70000 mL/g.h).

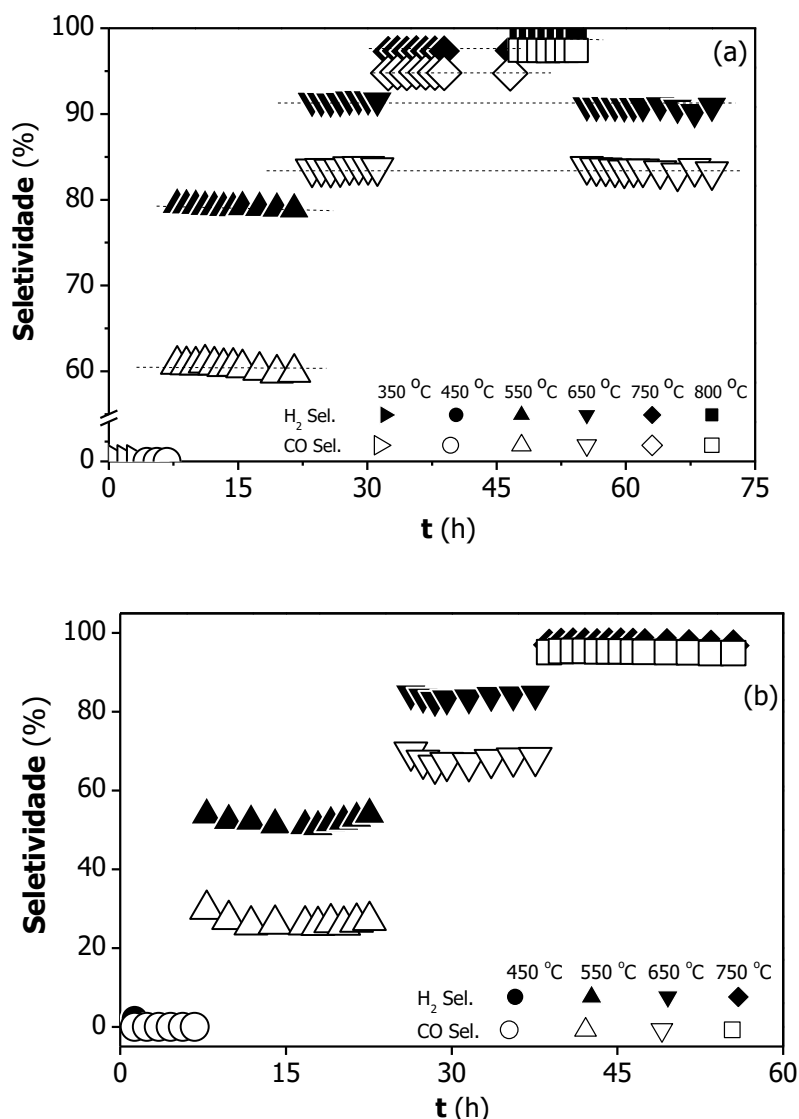


Figura 5.6. Estudo de estabilidade do óxido bimetalúco de níquel-gadolúnio: efeito da temperatura na seletividade em gás de síntese (a) GHSV de 8500 mL/g.h, (b) GHSV de 70000 mL/g.h.

Os resultados obtidos mostram que o catalisador é estável durante pelo menos 12 horas a cada uma das temperaturas estudadas (para um tempo total de pelo menos 72 horas na fase gasosa). A estabilidade do catalisador é reforçada pela consistência dos valores obtidos a 650 °C: a mesma atividade e seletividade em gás de síntese foram obtidas após a diminuição de 800 para 650 °C, para o GHSV a 8500 mL/g.h [Figura 5.5 e 5.6 (a)]. Este comportamento estável é também reforçado pelos resultados obtidos a um GHSV dez vezes superior. Os resultados apresentados para o Ni-Gd-O são representativos dos resultados obtidos para os restantes catalisadores.

A quantidade total de carbono determinada após os estudos de estabilidade mostra teores muito baixos de carbono: residual no caso dos catalisadores Ni-Gd-O, Ni-Th-O e Ni-U-O (<0,1% em peso; $\approx 0,01$ g/g_{cat.}) e muito baixa no caso do Ni-Pr-O ($\approx 2\%$ em peso; 0,25

g/g_{cat.}) após 72 horas em corrente. Note-se que segue a ordem de diminuição de atividade e seletividade para o gás de síntese. A desativação devido à deposição de carbono (a formação de "coke" por meio de reação de Boudouard) é comum para os catalisadores à base de Ni¹⁷⁻²⁰.

Como tal, pode-se dizer que a elevada atividade e seletividade dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento de bloco *f* está associada à sua resistência à deposição de carbono e elevada estabilidade à desativação, que é muito invulgar para catalisadores de níquel. Era já conhecido que a adição de um óxido de elemento do bloco *f* tem um efeito positivo na redução da deposição de carbono²¹⁻²⁴. Por outro lado sabe-se também que em misturas de NiO e óxidos de lantanídeos 1:1 (NiO-Gd₂O₃, NiO-Tb₄O₇ e NiO-Dy₂O₃) a deposição rápida de carbono não afeta significativamente a atividade catalítica ou seletividade²⁵. Assim sendo, no caso óxidos bimetálicos de níquel-elemento de bloco *f*, a sua resistência à deposição de carbono e elevada estabilidade à desativação estão relacionadas com a presença e efeito da fase de óxido de elemento do bloco *f* que influencia a quantidade de carbono depositado e consequentemente a estabilidade dos catalisadores.

Por outro lado, verificámos também que mudando de agente oxidante (CO₂ em vez de O₂) a estabilidade dos catalisadores não é afetada ao longo do tempo. Estudos de estabilidade para o GHSV de 70000 mL/g.h comprovam que os catalisadores são estáveis após um tempo total de 60 horas. Na Figura 5.7 está representado o estudo de estabilidade para o Ni-U-O. A longa estabilidade deste óxido bimetálico é reforçada pela consistência dos valores obtidos a 650 °C: a mesma atividade e seletividade em gás de síntese foram obtidas após a diminuição de 750 para 650 °C.

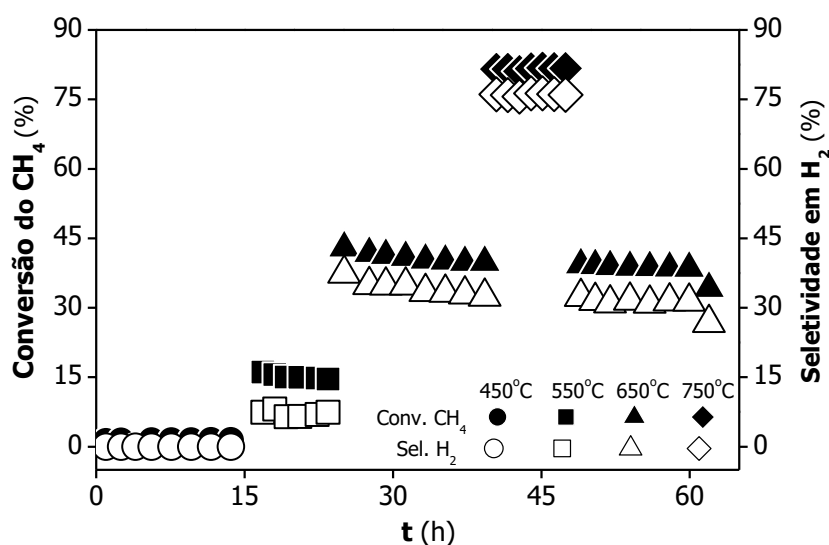


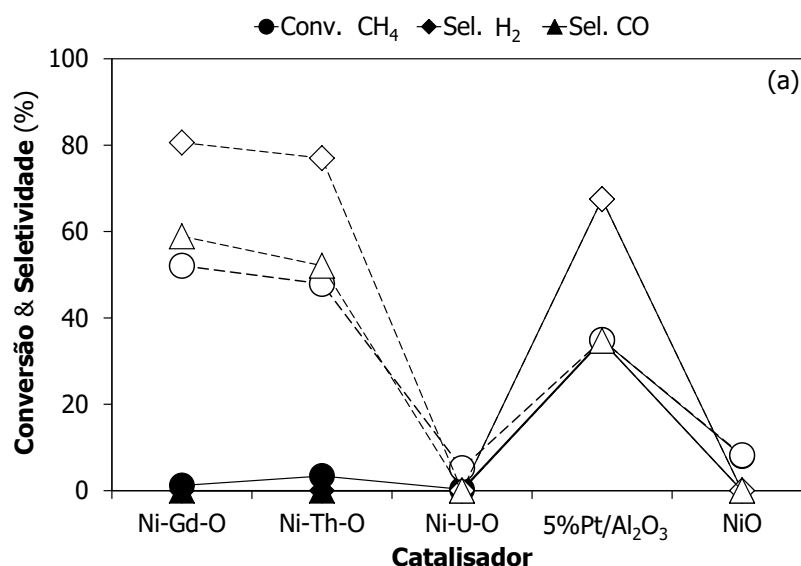
Figura 5.7. Estudo de estabilidade do óxido bimetálico de níquel-urânio: efeito da temperatura na atividade catalítica a um GHSV de 70000 mL/g.h.

Os estudos de estabilidade efetuados a um GHSV de 70000 mL/g.h para as duas reações (POM e DRM) permitem provar a elevada estabilidade dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f*, e confirmar que o melhor catalisador é o Ni-Gd-O seguido do Ni-U-O, Ni-Th-O.

5.3.5. EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO/COMPARAÇÃO COM CATALISADORES COMERCIAIS

O comportamento catalítico dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* provenientes de diferentes métodos de síntese [oxidação controlada de compostos intermetálicos; sol-gel; solvotérmico; eletrofiação] foi comparado entre si a diferentes temperaturas reacionais usando como referência o comportamento nas mesmas condições do catalisador comercial de 5% em peso Pt/Al₂O₃, sendo destes descritos como os mais ativos para a reação de POM.

Na Figura 5.8 (a-c) são apresentados os resultados catalíticos comparativos a três temperaturas: 550 °C, 650 °C e 750 °C, e para o mesmo GHSV (8500 mL/g.h).



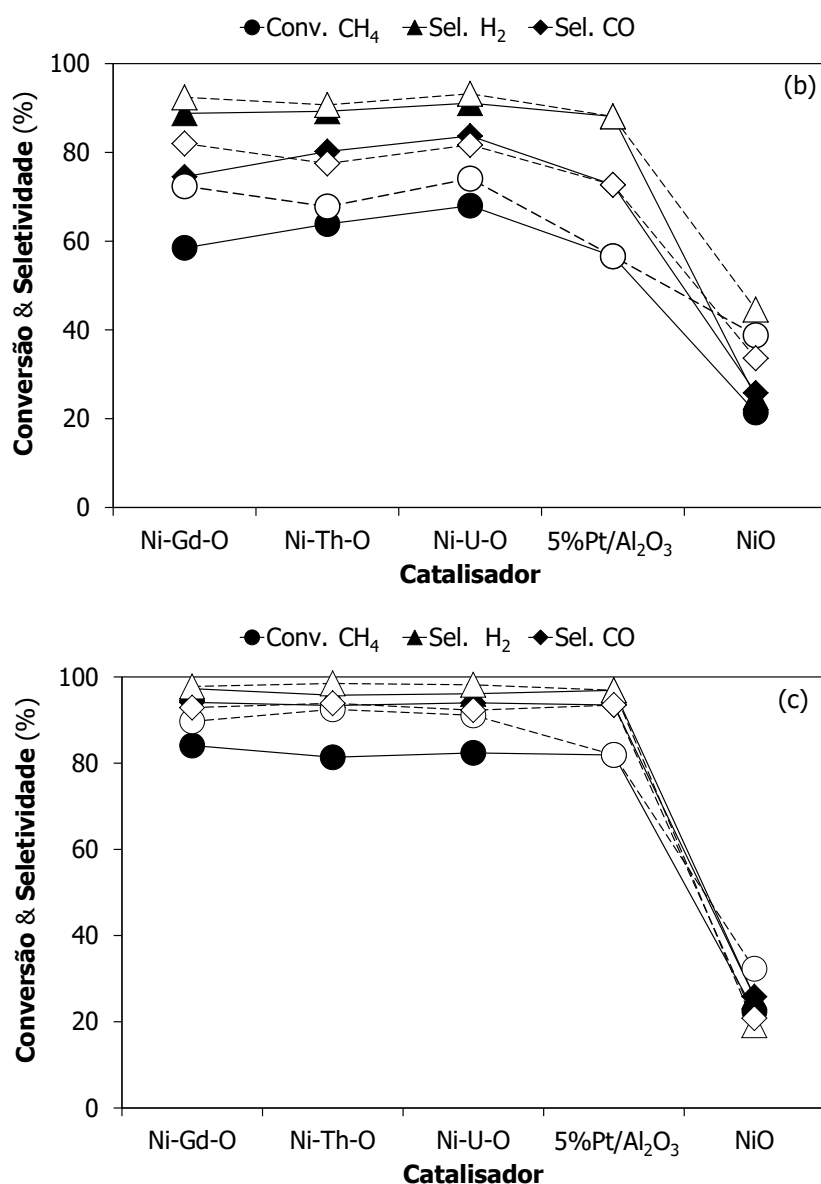


Figura 5.8. Efeito da temperatura e do método de preparação na atividade catalítica dos óxidos bimetalícos de níquel-elemento do bloco *f*: (a) 550 °C; (b) 650 °C e (c) 750 °C. (Símbolos a negro, catalisadores preparados por oxidação controlada de compostos intermetálicos; símbolos a branco, catalisadores preparados pelo método sol-gel).

Através da análise comparativa dos resultados é possível verificar que para as três temperaturas estudadas, os óxidos bimetalícos Ni-elemento do bloco *f* sintetizados pelo método sol-gel são os mais ativos e seletivos para a produção de gás de síntese, atingindo também a razão $H_2/CO = 2$, utilizada na indústria para a obtenção de outros produtos como o metanol. Este aspeto é reforçado pelo facto de serem ativos a uma temperatura relativamente baixa (550 °C) com conversão e seletividade em gás de síntese superiores aos catalisadores comerciais de ródio e platina (conversão > 40%; seletividade em H_2 e CO > 50%), com exceção do Ni-Pr-O.

A partir dos 550 °C, embora com atividade catalítica sempre inferior aos preparados pelo método sol-gel, os óxidos bimetálicos níquel-elemento do bloco *f* obtidos via oxidação controlada do composto intermetálico apresentam uma atividade superior aos catalisadores comerciais (conversão de CH₄ \approx 70% vs. 60%).

A 750 °C, a conversão de metano para os catalisadores de Ni-Gd-O, Ni-Th-O e Ni-U-O obtidos pelo método sol-gel é superior a 90%, com seletividade em gás de síntese superior a 95%, enquanto para os óxidos bimetálicos de Ni-elementos do bloco *f* obtidos via oxidação controlada do composto intermetálico e para os catalisadores comerciais estas são ligeiramente mais baixas. De referir também que foram testados o óxido bimetálico de níquel-gadolínio obtido por método solvotérmico e o óxido bimetálico de níquel-lantânio obtido por eletrofiação e ambos demonstram ser ativos e seletivos para esta reação com valores de atividade e seletividade idêntica ao óxido bimetálico de níquel-tório (sol-gel).

Este facto leva a concluir que o método de preparação tem influência na ativação do catalisador e na sua *performance* catalítica. Sendo um dos fatores inerente ao método de preparação é o tamanho da partícula, foi também feito um estudo comparativo entre o tamanho da partícula do NiO dos óxidos bimetálicos Ni-elemento do bloco *f* obtidos por dois métodos: pelo método sol-gel e por oxidação controlada de compostos intermetálicos ^{8,26}, que apresentam maior atividade e seletividade em gás de síntese que os melhores catalisadores comerciais (Figura 5.8).

Tendo em conta o efeito do método de preparação pode-se afirmar que a dimensão das partículas obtidas pelo método de sol-gel é sempre menor do que o obtido via percurso intermetálico, o que leva a uma conversão e seletividade para o gás de síntese superiores, sendo o tamanho das partículas produzidas pela via percurso intermetálico muito semelhante para todos os catalisadores. É referido na literatura que o menor tamanho de partículas leva a uma maior dispersão das mesmas na superfície do catalisador o que conduz consequentemente a uma maior atividade catalítica ⁷ (Figura 5.9).

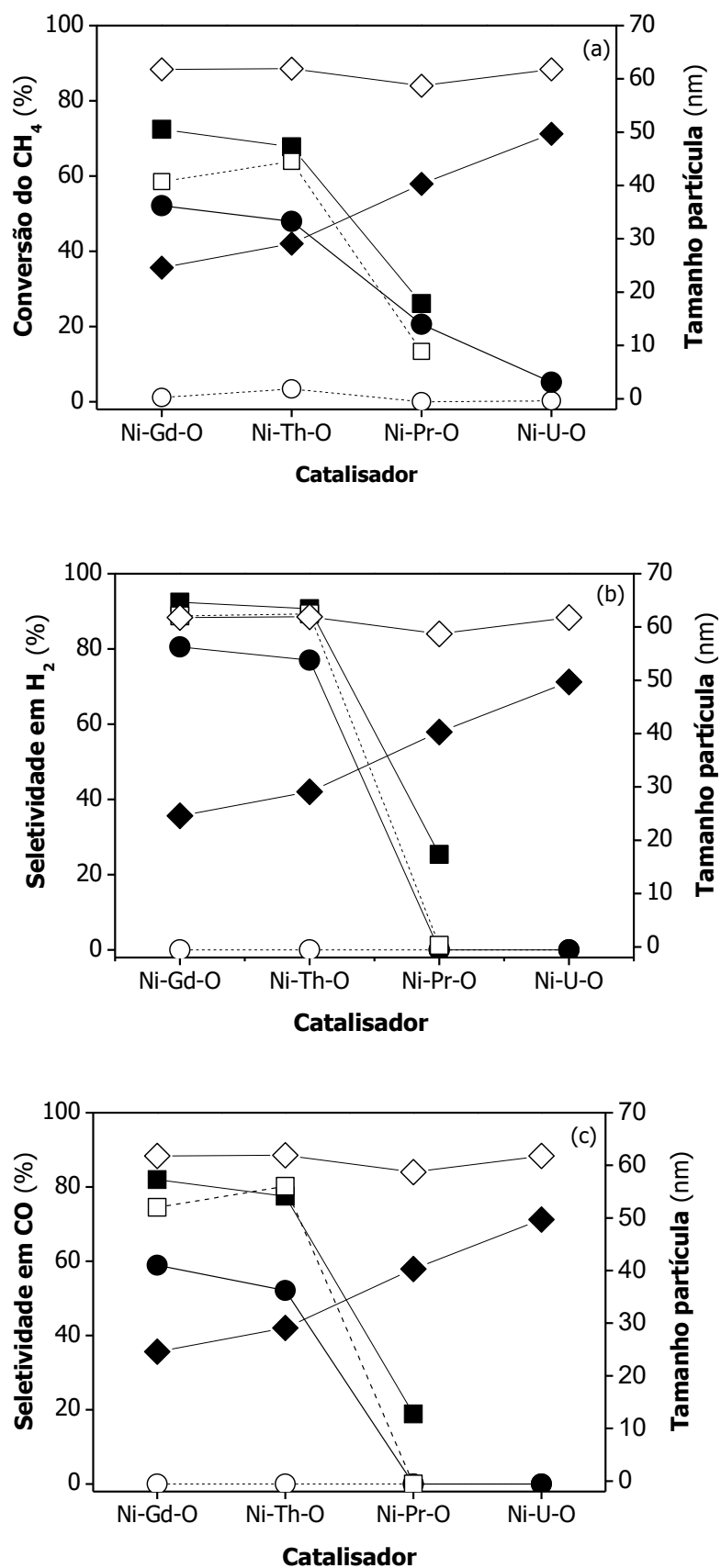


Figura 5.9. Influência do tamanho da partícula (♦) na atividade (a) e seletividade (b, c) a 550 °C (●) e 650 °C (■). Óxidos bimetálicos preparados por sol-gel (símbolos pretos); via oxidação controlada do composto intermetálico (símbolos brancos).

É conhecido que a atividade para a POM pode depender da dispersão e tamanho da fase ativa, neste caso o níquel ^{7,10-14}. Para os catalisadores estudados verificou-se que para um menor tamanho de partícula foi obtida uma atividade catalítica maior [Figura 5.8 (a)] com maior seletividade em gás de síntese [Figura 5.8 (b) e (c)].

No entanto, é de referir que a variação no tamanho das partículas não é tão elevada que possa explicar totalmente a mudança dramática no comportamento catalítico destes óxidos bimetálicos, indiciando que outros fatores terão de tais como a acidez/basicidade terão que ser tido em conta (ver secção 5.3.2). Vários estudos têm sugerido uma possível correlação inversa entre o número de sítios básicos e o tamanho das partículas, o que pode ser correlacionado com a atividade e a seletividade em gás de síntese dos catalisadores ²⁷⁻²⁹, a qual parece ser confirmada pelos resultados obtidos (Figura 5.10). A 650 °C a conversão do metano diminui pela seguinte ordem: Ni-Gd-O (52,1)> Ni-Th-O (47,9%)> Ni-Pr-O (5,2%)> Ni-U-O (5,2%).

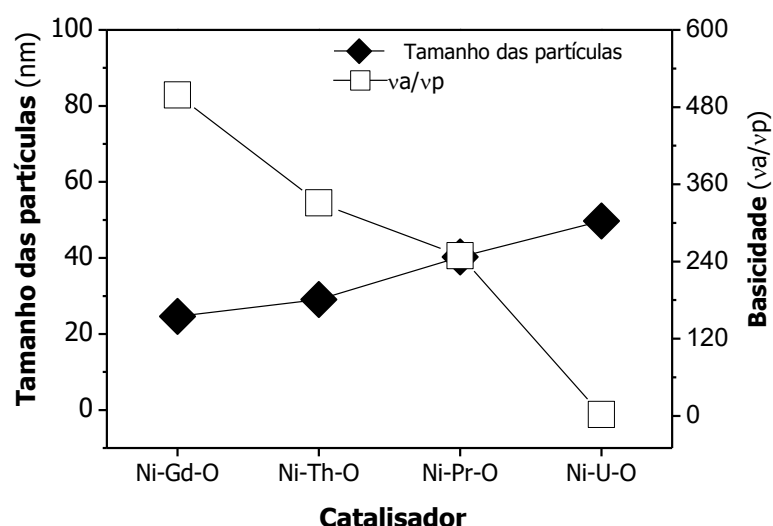


Figura 5.10. Correlação entre o tamanho das partículas e a basicidade dos óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* obtidos pelo método sol-gel.

5.4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que os óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f* são muito ativos e seletivos para a oxidação parcial do metano e produção de gás de síntese a uma temperatura relativamente baixa, bem como para a reforma seca do metano. Em geral o seu desempenho catalítico aumenta quando o gadolínio substitui o praseodímio ou o tório substitui o urânio. A atividade e seletividade dos catalisadores para a produção de gás de síntese dependem do óxido do elemento do bloco *f* e das suas propriedades ácido-base, dimensão das nanopartículas e a redutibilidade de fases

do óxido; designadamente: i) maior basicidade, maior a atividade; ii) menor tamanho das partículas, mais elevada a atividade e a seletividade em gás de síntese e iii) maior estabilidade para a redução da fase de óxido de elemento do bloco *f*, maior atividade/seletividade dos catalisadores a baixa temperatura.

Os óxidos bimetálicos níquel-elemento do bloco *f* apresentam também uma notável estabilidade e uma baixa deposição de carbono, que é uma grande vantagem em comparação com outros catalisadores de níquel. A atividade e seletividade em gás de síntese obtida para os Ni-Gd-O e Ni-Th-O foram equivalentes ou superiores às obtidas para catalisador comercial, 5 % em peso Pt/Al₂O₃, nas mesmas condições o que é um facto notável. Nas mesmas condições, o seu comportamento catalítico foi também superior aos óxidos bimetálicos níquel-elemento do bloco *f* obtidos via oxidação controlada do composto intermetálico. Tais resultados confirmam a vantagem do método sol – gel. A obtenção de óxidos bimetálicos pelo método solvotérmico ou eletrofiação também revelaram ter potencial para a obtenção de bons resultados catalíticos a baixa temperatura, embora outros estudos complementares devam ainda ser realizados.

5.5. BIBLIOGRAFIA

- (1) Enger, B. C.; Lodeng, R.; Holmen, A. *Applied Catalysis A-General* **2008**, 346, 1.
- (2) Holmen, A. *Catalysis Today* **2009**, 142, 2.
- (3) Bradford, M. C. J.; Vannice, M. A. *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1999**, 41, 1.
- (4) Liu, C. J.; Ye, J. Y.; Jiang, J. J.; Pan, Y. X. *Chemcatchem* **2011**, 3, 529.
- (5) Beretta, A.; Groppi, G.; Lualdi, M.; Tavazzi, I.; Forzatti, P. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, 3825.
- (6) Liu, H. M.; He, D. H. *Catalysis Surveys from Asia* **2012**, 16, 53.
- (7) Li, L.; He, S. C.; Song, Y. Y.; Zhao, J.; Ji, W. J.; Au, C. T. *Journal of Catalysis* **2012**, 288, 54.
- (8) Ferreira, A. C.; Goncalves, A. P.; Gasche, T. A.; Ferraria, A. M.; do Rego, A. M. B.; Correia, M. R.; Bola, A. M.; Branco, J. B. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 497, 249.
- (9) Ma, D.; Mei, D. J.; Li, X.; Gong, M. C.; Chen, Y. Q. *Journal of Rare Earths* **2006**, 24, 451.
- (10) Guo, J. Z.; Hou, Z. Y.; Gao, J.; Zheng, X. M. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1444.
- (11) Wei, J. M.; Iglesia, E. *Journal of Catalysis* **2004**, 225, 116.
- (12) Wei, J. M.; Iglesia, E. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 7253.
- (13) Wei, J. M.; Iglesia, E. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 4094.
- (14) Ruckenstein, E.; Wang, H. Y. *Journal of Catalysis* **1999**, 187, 151.
- (15) Berrocal, G. P.; Da Silva, A. L. M.; Assaf, J. M.; Albornoz, A.; Rangel, M. D. *Catalysis Today* **2010**, 149, 240.
- (16) Branco, J. B.; Ferreira, A. C.; do Rego, A. M. B.; Ferraria, A. M.; Almeida Gasche, T. *Acs Catalysis* **2012**, 2, 2482.
- (17) Pengpanich, S.; Meeyoo, V.; Rirksomboon, T. *Catalysis Today* **2004**, 93-5, 95.
- (18) Barbero, J.; Pena, M. A.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G.; Arias, P. L. *Catalysis Letters* **2003**, 87, 211.
- (19) Ji, Y. Y.; Li, W. Z.; Xu, H. Y.; Chen, Y. X. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2001**, 73, 27.
- (20) Claridge, J. B.; Green, M. L. H.; Tsang, S. C.; York, A. P. E.; Ashcroft, A. T.; Battle, P. D. *Catalysis Letters* **1993**, 22, 299.

- (21) Choudhary, V. R.; Rane, V. H.; Rajput, A. M. *Applied Catalysis A-General* **1997**, 162, 235.
- (22) Miao, Q.; Xiong, G. X.; Sheng, S. S.; Cui, W.; Xu, L.; Guo, X. X. *Applied Catalysis A-General* **1997**, 154, 17.
- (23) Choudhary, V. R.; Rajput, A. M.; Prabhakar, B. *Catalysis Letters* **1992**, 15, 363.
- (24) Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Belhekar, A. A. *Journal of Catalysis* **1996**, 163, 312.
- (25) Choudhary, V. R.; Rane, V. H.; Rajput, A. M. *Catalysis Letters* **1993**, 22, 289.
- (26) Ferreira, A. C.; Ferraria, A. M.; do Rego, A. M. B.; Goncalves, A. P.; Correia, M. R.; Gasche, T. A.; Branco, J. B. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 489, 316.
- (27) Parmaliana, A.; Arena, F.; Frusteri, F.; Coluccia, S.; Marchese, L.; Martra, G.; Chuvilin, A. L. *Journal of Catalysis* **1993**, 141, 34.
- (28) Zhang, G. D.; Coq, B.; deMenorval, L. C.; Tichit, D. *Applied Catalysis A-General* **1996**, 147, 395.
- (29) Raberg, L. B.; Jensen, M. B.; Olsbye, U.; Daniel, C.; Haag, S.; Mirodatos, C.; Sjøstad, A. O. *Journal of Catalysis* **2007**, 249, 250.

VALORIZAÇÃO DO METANO E ÓXIDO NITROSO: PRODUÇÃO DIRETA DE HIDROCARBONETOS

CONTEÚDO

6.1. ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO	155
6.2. ÓXIDOS SIMPLES DE ELEMENTOS DO BLOCO <i>f</i>	156
6.3. ÓXIDOS BIMETÁLICOS Ca-ELEMENTO DO BLOCO <i>f</i>	161
6.4. COMPARAÇÃO COM OUTROS CATALISADORES	170
6.5. CONCLUSÃO	171
6.6. BIBLIOGRAFIA	172

Neste capítulo são descritos os resultados do comportamento catalítico dos óxidos simples de lantanídeos e actinídeos comerciais e dos óxidos bimetálicos de cálcio-elemento do bloco *f* preparados pelo método sol-gel para a produção de hidrocarbonetos. Foi avaliada a influência de parâmetros como a temperatura, o tempo de reação e o agente oxidante na conversão do metano e seletividade em hidrocarbonetos. É descrita a análise comparativa dos resultados catalíticos dos óxidos bimetálicos de cálcio-elemento do bloco *f* com óxidos bimetálicos de níquel-elemento do bloco *f*.

6.1. ACOPLAMENTO OXIDATIVO DO METANO

Desde os anos 80 que a reação de acoplamento oxidativo do metano (OCM, do inglês *Oxidative Coupling of Methane*) é vista como uma possível via direta para a conversão do metano em hidrocarbonetos de cadeia mais longa [etano (produto primário) e etileno (produto secundário)]. Muitos têm sido os estudos desenvolvidos ao longo dos últimos 30 anos para comercializar esta tecnologia. Muitos desses estudos referenciam os óxidos de elementos do bloco *f*, principalmente os óxidos de lantanídeos, como potenciais catalisadores¹⁻⁶. Para além disso, a sua combinação com óxidos de metais alcalino-terrosos provou ser eficaz para obter catalisadores eficientes para a reação OCM^{1,7,8}. No entanto relativamente aos actínídeos o trabalho desenvolvido é escasso⁹⁻¹⁴. São as propriedades intrínsecas destes óxidos, como a sua natureza fortemente básica e a condutividade do tipo *p*, que os faz catalisadores promissores¹⁵⁻¹⁷.

Em termos do agente oxidante utilizado, a maioria dos estudos utilizaram o O₂. Este é conhecido por interagir com a superfície do catalisador, e a molécula de oxigénio é ativada através dos seguintes passos: a coordenação, a transferência de eletrões, a dissociação e a incorporação na malha óxida do catalisador. Durante este processo, as espécies de oxigénio formadas são peróxidos (por exemplo, O₂²⁻, O₂⁻), que são geralmente espécies não seletivas, portanto indesejadas para este tipo de reação¹⁸, visto que são altamente electrofílicas e atacam a cadeia de carbono das moléculas de hidrocarboneto (tanto do metano como do etano formado), levando à oxidação total. Por outro lado, tem vindo a ser estudada a substituição do O₂ por outros agentes oxidantes¹⁹⁻²³. No que diz respeito à utilização do N₂O como oxidante deve ser realçado que a sua utilização permite a formação de espécies de oxigénio superficiais mais seletivos (ex. O⁻)^{23,24}, que é um ponto crítico para o comportamento de catalisadores.

O trabalho realizado por Kondratenko utilizando como agente oxidante o óxido nitroso para a oxidação do metano permitiu um estudo metódico do tipo de espécies de oxigénio formadas na superfície e estabeleceu que a substituição de O₂ por N₂O leva a um aumento na seletividade em hidrocarbonetos C₂ em conversões semelhantes de ambos os oxidantes.¹⁹⁻²¹

Na Figura 6.1 é apresentada a energia de Gibbs para a reação de OCM para os diferentes tipos do agente oxidante utilizados. É notório que os agentes oxidantes N₂O e O₂ para os quais a energia de Gibbs é negativa são os mais favoráveis.

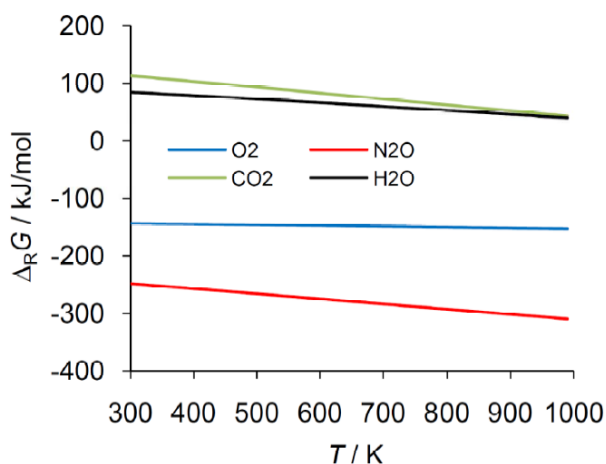


Figura 6.1. Energia de Gibbs para a reação OCM para a produção de etileno usando diferentes agentes oxidantes: O₂, N₂O, CO₂ e H₂O ²⁵.

6.2. ÓXIDOS SIMPLES DE ELEMENTOS DO BLOCO *f*

Os óxidos simples de lantanídeos e actinídeos bem como os óxidos bimetalícos de cálcio (secção 6.3) foram estudados para a reação de acoplamento oxidativo do metano utilizando com o agente oxidante o óxido nitroso (N₂O). A reação foi estudada num intervalo de temperaturas de 650 a 800 °C, com uma razão molar de CH₄/N₂O=1. Foram feitos estudos de variação da razão molar de modo a avaliar o comportamento catalítico dos óxidos simples ou bimetalícos com elementos do bloco *f*.

6.2.1. EFEITO DA TEMPERATURA

Todos os óxidos de elementos do bloco *f* (óxidos simples de lantanídeos e actinídeos comerciais) testados a T ≥ 650 °C foram ativos para o acoplamento oxidativo do metano (OCM) com N₂O, com conversões superiores a 10%. Os principais produtos obtidos foram os hidrocarbonetos C₂ (etano e etileno) e os CO_x (monóxido e dióxido de carbono). A formação de hidrogénio, de hidrocarbonetos C₃ e também de etino (acetileno) foi apenas detetada no caso do La₂O₃ e ThO₂, com percentagens muito baixas (< 3%).

Nas Figuras 6.2 e 6.3 é apresentada a evolução da conversão do metano e da seletividade em C₂, a diferentes temperaturas de reação. Com o aumento da temperatura de reação é possível verificar que conversão do metano aumenta sempre, tanto para os óxidos de lantanídeos como para os óxidos de actinídeos [Figuras 6.2 (a) e 6.3 (a)]. A evolução da seletividade em hidrocarbonetos C₂ não é tão linear, para a maioria dos óxidos estudados diminui com a temperatura de reação, embora existam casos em que aumenta (ex: CeO₂, Pr₂O₃, UO₂).

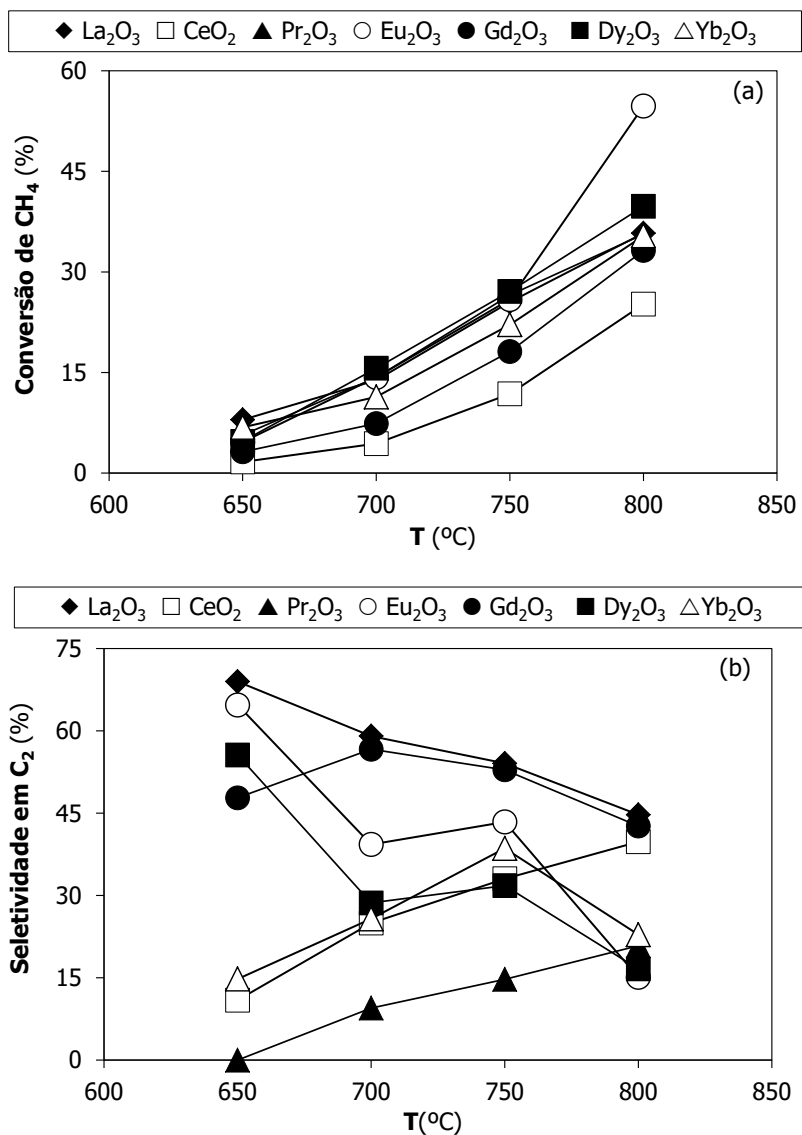
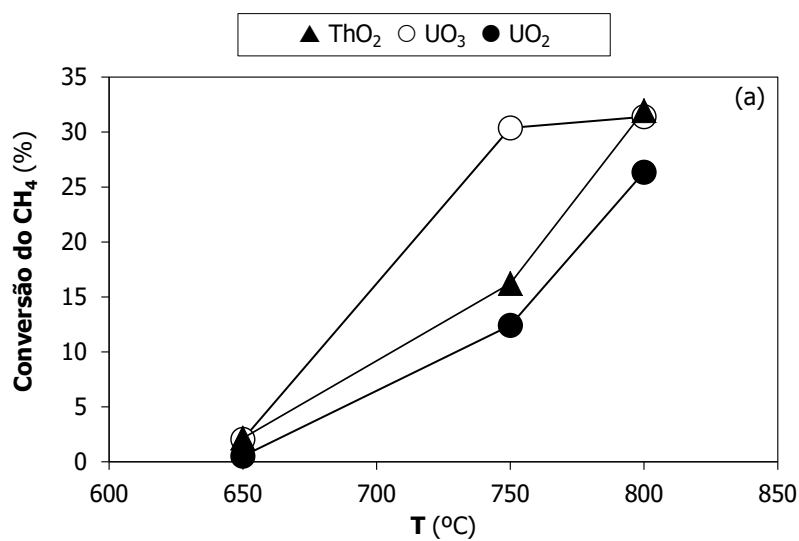


Figura 6.2. Efeito da temperatura na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos simples de lantanídeos comerciais.



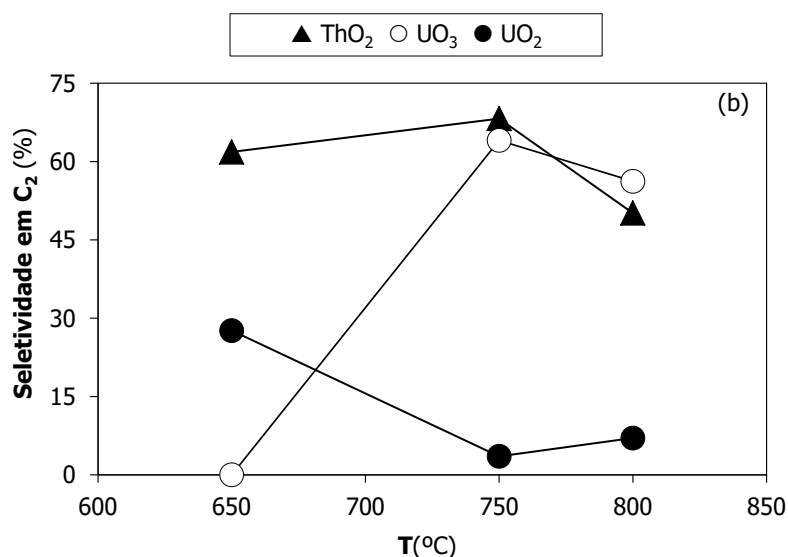


Figura 6.3. Efeito da temperatura na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos simples de actínídeos comerciais.

A influência da temperatura da reação no comportamento catalítico dos óxidos simples de elementos do bloco *f* é também habitualmente relatada para outros catalisadores óxidos testados nesta reação. Existindo uma forte dependência da mesma. Por outro lado, a taxa de conversão do metano influencia também drasticamente a seletividade em C₂, sendo esta geralmente elevada para baixas conversões de CH₄, diminuindo com o aumento da conversão²⁶. Esta tendência também foi verificada para a maioria dos óxidos de elementos do bloco *f* testados neste trabalho.

Tendo em conta os resultados obtidos e expressos nas Figuras 6.2 e 6.3, pode-se afirmar que os melhores catalisadores foram, no caso dos óxidos de lantanídeos, o La₂O₃ e o Gd₂O₃, com seletividade em C₂ superior a 45%, para todas as temperaturas estudadas. No caso dos óxidos de actínídeos, o ThO₂ e o UO₂ apresentam um comportamento similar com elevadas seletividades em C₂ a partir dos 750 °C (Sel. C₂ > 50%). Este comportamento já tinha sido observado para a reação do metano com O₂ para os mesmos óxidos simples (ver capítulo 5). No entanto, embora as seletividades sejam mais elevadas no caso dos óxidos de actínídeos, a conversão de metano é quase 3 vezes inferior à dos óxidos de lantanídeos, o que se traduz num rendimento em C₂ muito similar (14-16%) a 800 °C. Para explicar melhor os resultados obtidos há que levar em conta outras propriedades intrínsecas destes óxidos de elementos do bloco *f*, como a basicidade ou o tipo de condutividade, que serão discutidas na secção 6.2.3.

6.2.2. EFEITO DA RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES

O efeito da razão molar dos reagentes foi estudado para valores entre 0,125 e 1, em que a concentração do CH_4 foi mantida constante e a concentração de N_2O na corrente gasosa foi ajustada. Os resultados obtidos para os óxidos de lantanídeos (sendo o comportamento dos óxidos de actinídeos igual) são apresentados em termos da conversão do metano [Figura 6.4(a)] e da seletividade em C_2 [Figura 6.4 (b)].

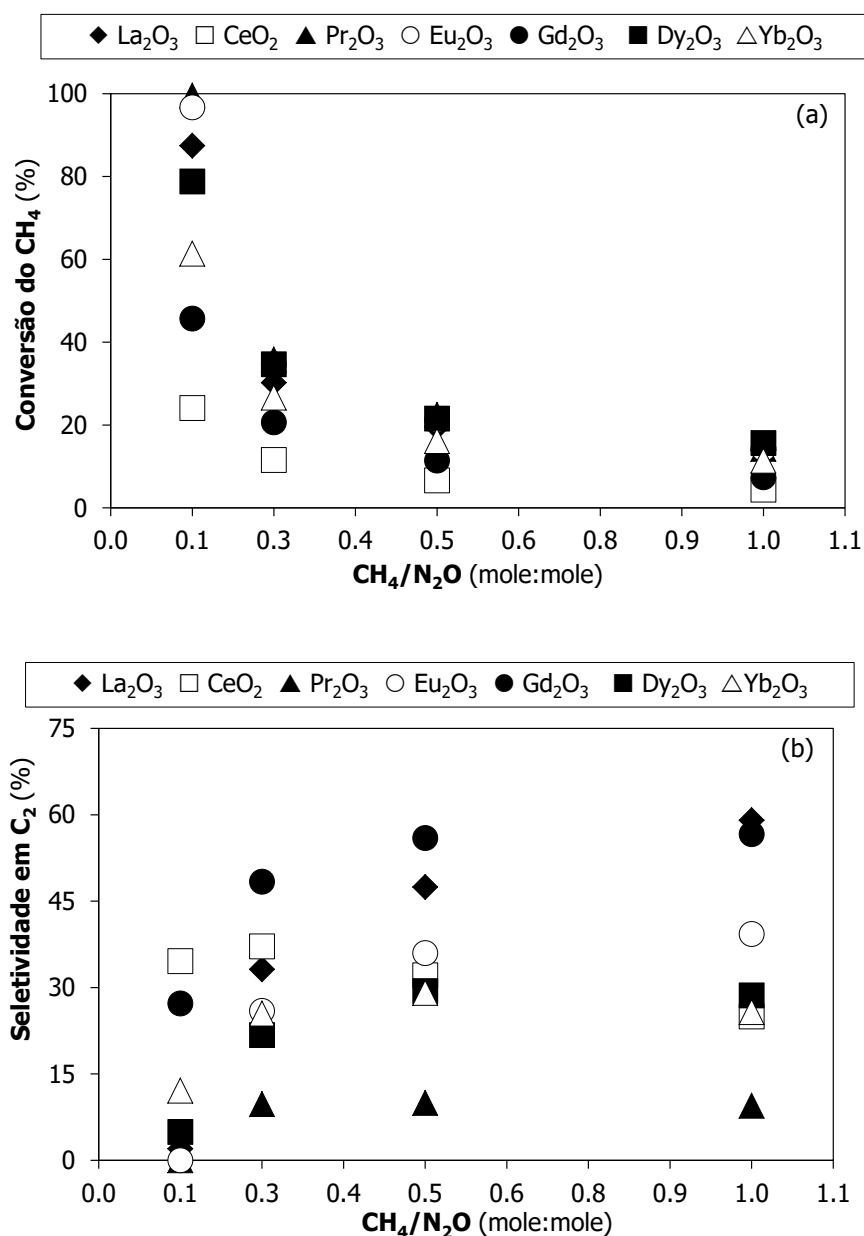


Figura 6.4. Efeito da razão molar dos reagentes na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos simples de lantanídeos.

A evolução do comportamento catalítico em função da razão molar dos reagentes parece tender para um patamar. É verificado que o aumento da razão molar de $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ (diminuição da concentração de N_2O na corrente gasosa) conduz à diminuição da conversão do metano e ao aumento da seletividade em hidrocarbonetos C_2 . Este resultado foi verificado para todos os óxidos de lantanídeos e actinídeos testados.

O facto de a conversão de metano diminuir com o aumento da razão molar $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ poder estar relacionado com a diminuição da concentração de O_2 (agente oxidante mais forte, e menos seletivo) e com origem na decomposição de N_2O no fluxo gasoso. Como já foi referido existe uma relação entre o grau de conversão do metano e a seletividade em C_2 . Portanto, com a diminuição da conversão para razões molares maiores é previsível um aumento da seletividade em C_2 , como é possível observar na Figura 6.4.

6.2.3. INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS SIMPLES DE ELEMENTOS DO BLOCO *f*

É conhecido que as propriedades intrínsecas dos óxidos metálicos, tais como a basicidade e acidez, a morfologia da superfície, o intervalo entre bandas de valência ("*band gap*") e a condutividade elétrica (isto é, condutividade do tipo *n*- e/ou do tipo *p*), podem afetar o seu desempenho como catalisadores para o acoplamento oxidativo do metano¹⁵⁻¹⁷, independentemente do agente oxidante utilizado. Para além do mais, relativamente à basicidade foi demonstrado que esta é um factor importante na determinação da boa *performance* catalítica e tem sido correlacionada com a existência de sítios básicos fortes²⁷⁻²⁹. Na Tabela 6.1 são apresentados os resultados obtidos para a reação de OCM e as propriedades dos óxidos de elementos do bloco *f* (basicidade e "*band gap*").

Tabela 6.1. Ativação do metano usando N_2O como agente oxidante: óxidos puros de lantanídeos e actinídeos ($\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}=1$, $T=750\text{ }^\circ\text{C}$).

Óxidos	Basicidade (va/vp)	"Band gap" (eV) ³⁰	Conv. CH_4 (%)	Sel. C_2H_4 (%)	Sel. C_2H_6 (%)	Sel. C_2 (%)	Rendimento em C_2 (%)
La_2O_3	65,7	5,5	25,5	28,4	25,4	53,8	13,7
CeO_2	0	3,5	11,8	9,8	23,3	33,1	3,9
Pr_2O_3	22,8	3,9	26,6	5,0	9,8	14,8	3,9
Eu_2O_3	15,7	4,4	25,9	22,0	21,4	43,4	11,2
Gd_2O_3	-	5,3	18,1	24,1	28,8	52,9	9,6
Dy_2O_3	7,2	4,9	27,1	15,2	16,6	31,8	8,6
Yb_2O_3	5,2	4,9	22,1	17,6	21,0	38,6	8,5
ThO_2	0,3	5,8 ³¹	16,2	39,7	27,0	66,7	10,8
UO_3	1,5	2,6 ³²	30,4	0	3,6	3,6	1,1
UO_2	3,6	2,1 ³¹	12,4	21,0	43,0	64,0	7,9
CaO	9,1	-	34,5	18,0	11,5	29,5	10,2

Tendo em conta a importância destas propriedades, é importante referir que nas condições experimentais utilizadas neste trabalho é possível obter uma correlação entre os valores de “*band gap*” (para valores mais elevados de “*band gap*” a seletividade em C₂ é geralmente superior) e os valores de basicidade e a seletividade em C₂ para os óxidos simples de lantanídeos. Foi observada uma maior seletividade em hidrocarbonetos C₂, para valores de “*band gap*” e basicidade mais elevados (Figura 6.5). No caso dos óxidos de actinídeos não é possível afirmar a existência de uma correlação entre estas suas propriedades e a seletividade em C₂.

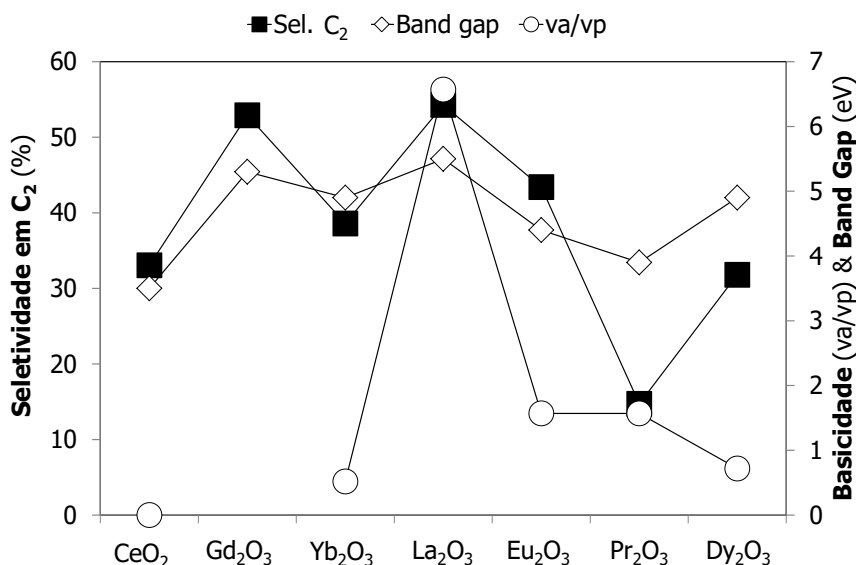


Figura 6.5. Influência das propriedades dos óxidos de elementos do bloco *f* na seletividade em hidrocarbonetos dos óxidos bimetalícos de lantanídeos. (Nota: valores de *va/vp* divididos por 10, desidrogenação/desidratação oxidativa do 2-propanol, razão entre a seletividade em acetona (*va*): seletividade em propeno (*vp*)).

6.3. ÓXIDOS BIMETÁLICOS Ca-ELEMENTO DO BLOCO *f*

A combinação de óxidos de metais alcalino-terrosos com óxidos de lantanídeos provou ser eficaz para obter catalisadores eficientes para a reação OCM^{1,7,8}, no entanto relativamente aos actinídeos o trabalho desenvolvido é escasso⁹⁻¹⁴. Nesse sentido e também para compreender a ação catalítica dos elementos do bloco *f* (lantanídeos e actinídeos) *per se* ou como co-catalisadores foram preparados óxidos bimetalícos nanoestruturados contendo cálcio-lantanídeos (Ca-Ln-O) ou cálcio-actinídeos (Ca-An-O).

6.3.1. EFEITO DA TEMPERATURA

Os óxidos bimetálicos de cálcio-lantanídeos e cálcio-actinídeos demonstraram ser muito ativos e seletivos para a reação de acoplamento oxidativo do metano (OCM) usando como agente oxidante o N_2O . No intervalo de temperatura estudado (650 °C a 800 °C) e para uma razão molar de $CH_4/N_2O = 1$, os principais produtos da reação são os hidrocarbonetos C_2 (etano e etileno) e os produtos de oxidação $CO+CO_2$. Foram também detetados hidrocarbonetos C_3 , mas sempre numa percentagem muito baixa (< 3 %).

Para todos os catalisadores bimetálicos o aumento da temperatura da reação favorece a conversão do metano e na maioria dos casos a seletividade em hidrocarbonetos diminui ou atinge um patamar para o intervalo de temperatura estudado (Figuras 6.6 e 6.7).

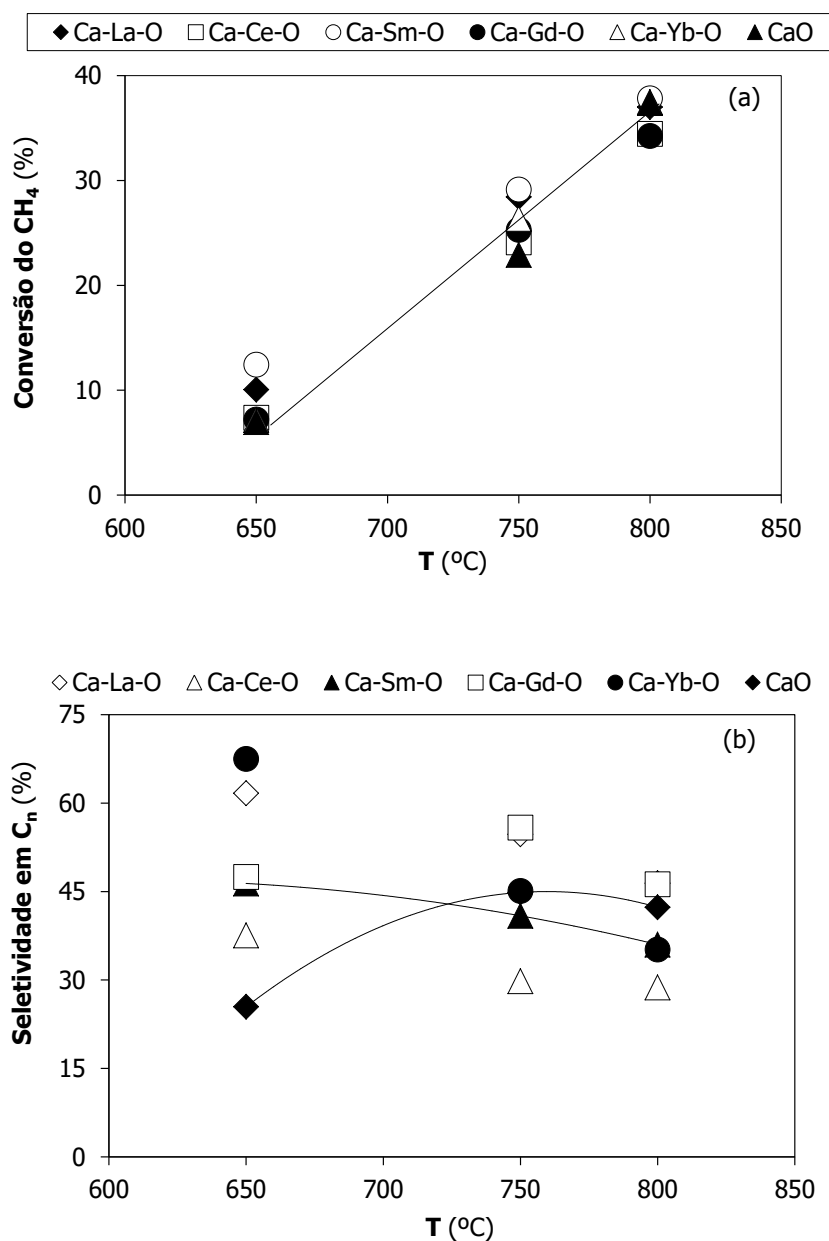


Figura 6.6. Efeito da temperatura na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos bimetálicos Ca-Ln.

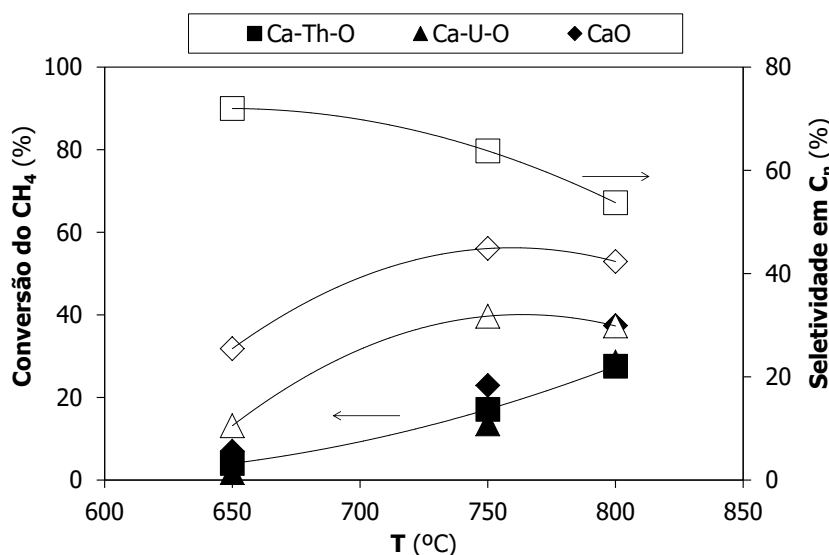


Figura 6.7. Efeito da temperatura na atividade e seletividade dos óxidos bimetalícos Ca-An.

Os óxidos bimetalícos mais ativos e seletivos em hidrocarbonetos C₂ são para os lantanídeos o Ca-La-O e no caso dos actinídeos o Ca-Th-O (ex. para o Ca-Th: conversão do CH₄ ≈ 28%; seletividade em C₂ ≈ 53%; rendimento em C₂ ≈ 15% a 800 °C, ver Figura 6.7).

Nas mesmas condições, a atividade catalítica para os catalisadores Ca-Ln-O é superior à dos Ca-An-O. Tal como foi referido para os óxidos simples de elementos do bloco *f* (ver secção 6.2), as propriedades intrínsecas destes óxidos, e no caso particular desta reação a basicidade, pode ser fortemente correlacionada com a atividade e a seletividade dos catalisadores em hidrocarbonetos ²⁷. Tendo em conta este facto é possível explicar os resultados levando em consideração que os óxidos de lantanídeos têm uma basicidade superior à dos óxidos de actinídeos (secção 6.2.3).

Comparativamente com os resultados obtidos sobre os óxidos puros, os resultados dos óxidos bimetalícos são melhores, principalmente na conversão do metano, o que pode ser comprovado pelo cálculo da energia de ativação aparente (*E_{aa}*), (Tabela 6.2). Na maioria dos casos a *E_{aa}* diminui para os óxidos bimetalícos comparativamente aos óxidos simples, o que comprova também um efeito benéfico do óxido de cálcio.

Tabela 6.2. Energias de ativação aparente dos óxidos simples de elementos do bloco *f* e óxido de cálcio.

Óxidos	<i>E_{aa}</i> (kJ/mol)
CaO	63,5
Ca-La-O (La ₂ O ₃)	73,4 (84,6)
Ca-Ce-O (CeO ₂)	86,1 (150,6)
Ca-Sm-O	62,1
Ca-Gd-O (Gd ₂ O ₃)	87,9 (130,9)
Ca-Yb-O (Yb ₂ O ₃)	92,9 (92,2)
Ca-Th-O (ThO ₂)	107,2 (148,2)
Ca-U-O (UO ₃ ou UO ₂)	152,9 (149,4 ou 221,5)

6.3.2. EFEITO DA RAZÃO MOLAR DOS REAGENTES

Em relação aos resultados obtidos no estudo da variação da razão molar dos reagentes, foram notórias as alterações que ocorreram no comportamento catalítico dos catalisadores. Nas Figuras 6.8 e 6.9 são apresentados os resultados obtidos a 750 °C numa gama de razões molares de $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ entre 0,125 e 2.

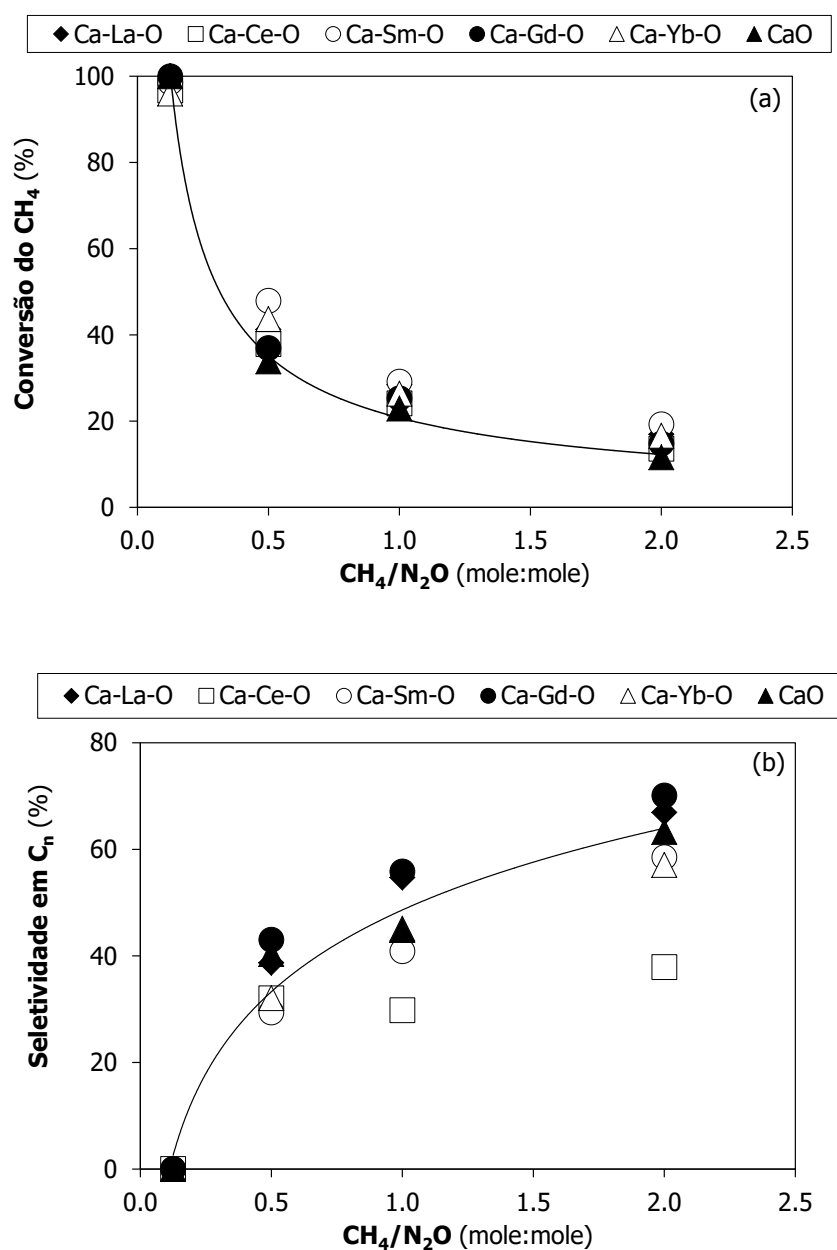


Figura 6.8. Efeito da variação da razão molar entre os reagentes ($\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$) na (a) atividade e (b) seletividade dos óxidos bimetalícos de cálcio-lantanídeos (Ca-Ln-O).

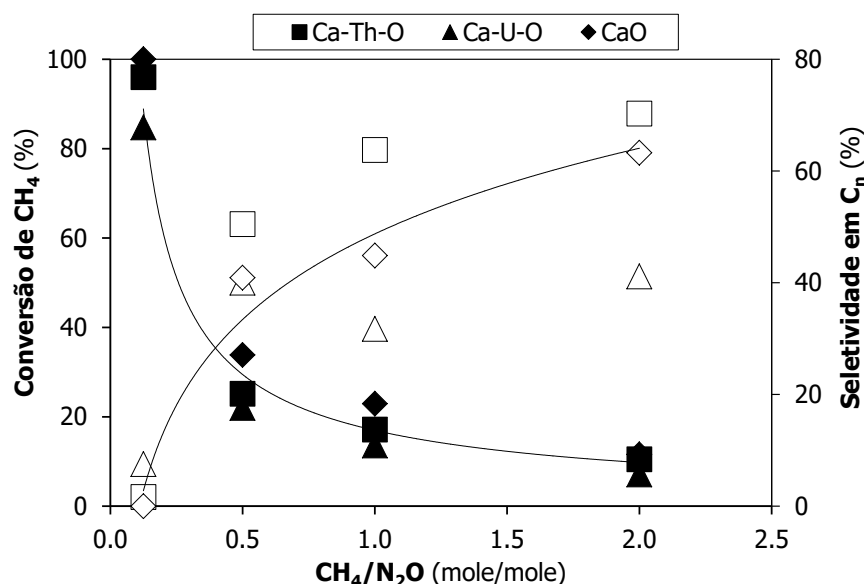


Figura 6.9. Efeito da variação da razão molar entre os reagentes ($\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$) na atividade e seletividade dos óxidos bimetálicos de cálcio-actínídeos (Ca-An-O).

Tal como foi verificado para os óxidos de elementos do bloco f , na secção 6.2.2, a atividade e seletividade em C_n dos óxidos bimetálicos de cálcio-elementos do bloco f parecem tender para um estado estacionário quando $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O} \geq 1$. Assim sendo, o valor $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}=1$ foi selecionado como condição experimental padrão para todos os estudos posteriores. O aumento da razão molar de $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ (fixou-se a concentração do CH_4 e variou-se a concentração de N_2O na corrente gasosa) leva a uma diminuição da concentração de O_2 no fluxo gasoso decorrente da decomposição de N_2O , o que inibe a conversão do metano. Por outro lado, é bem conhecido a partir de outros estudos de oxidação seletiva com hidrocarbonetos C_1 a C_4 que a seletividade nos produtos depende do grau de conversão em hidrocarbonetos: a seletividade em C_2 é geralmente elevada para baixas conversões de CH_4 , diminuindo com o aumento da conversão²⁶.

6.3.3. ESTUDO DE ESTABILIDADE

Tendo em conta uma aplicação prática na indústria, a estabilidade dos catalisadores é uma propriedade muito importante, tendo sido estudado o comportamento dos óxidos bimetálicos de cálcio-elemento de bloco f a duas temperaturas diferentes (650 °C e 750 °C). Na figura 6.10 são apresentados os resultados obtidos para o óxido bimetálico de cálcio-lantânio.

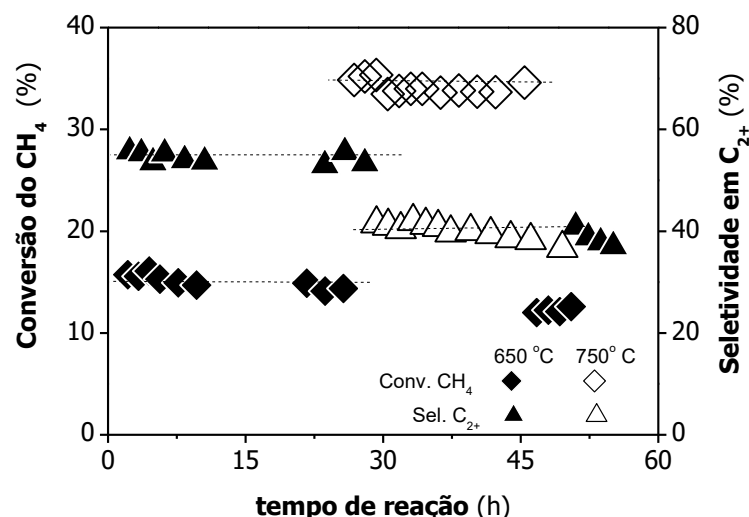


Figura 6.10. Estudo de estabilidade para óxido bimetalíco de cálcio-lantânio, na reação de acoplamento oxidativo do metano.

O catalisador foi estável durante pelo menos 50 horas e esta longa estabilidade é reforçada pela consistência dos valores obtidos a 650 °C quando a temperatura diminui de 750 °C de novo para os 650 °C; a mesma atividade apesar da seletividade em hidrocarbonetos diminuir ligeiramente.

6.3.4. INFLUÊNCIA DO ELEMENTO DO BLOCO *f*

Os resultados obtidos indicam que o desempenho catalítico depende do elemento do bloco *f* (lantanídeo ou actinídeo) e em particular das suas propriedades ácido-base. Comparando dos resultados obtidos a 750 °C, para isoconversão de CH₄, e para todos os catalisadores (≈15 ± 3% no caso dos catalisadores de Ca-An-O e de ≈27 ± 2% no caso de Ca-Ln-O a 750 °C) é possível observar que as seletividades em hidrocarbonetos C₂₊ são muito diferentes (≈ 64% e 32% para o caso dos óxidos bimetalícos de cálcio-tório (Ca-Th-O) e cálcio-urânio (Ca-U-O) e de ≈56% e 30% para o caso dos catalisadores de Ca-Gd-O e Ca-Ce-O, respectivamente).

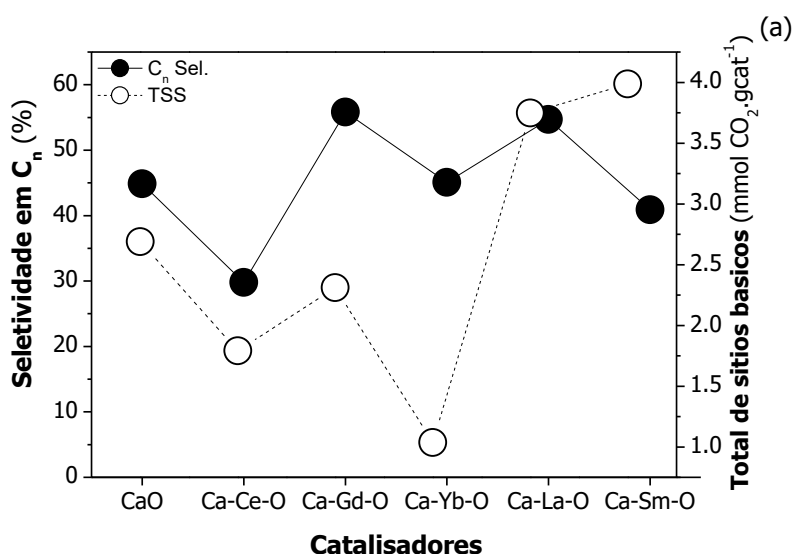
Uma possível explicação para a mais baixa seletividade em C₂ para os catalisadores de Ca-U-O e Ca-Ce-O pode dever-se ao carácter redutível superior do óxido de urânio e do óxido de cério, quando comparado como do óxido de tório ou dos restantes óxidos de lantanídeo³³⁻³⁵. É conhecido que a natureza das espécies de oxigénio é diferente em matrizes de óxidos redutíveis e óxidos não-redutíveis. As espécies de oxigénio da rede (O²⁻) estão normalmente associadas com óxidos metálicos redutíveis. Por outro lado, devido ao intervalo entre bandas de valência ("band gap") ser significativamente mais elevado no óxido

não-redutível, outras espécies de oxigénio (por exemplo, O^- e O_2^-) podem existir na superfície do catalisador, o que se verifica, tanto no Ca-Th-O como no Ca-Ln-O (exceto Ca-Ce-O) o que poderia explicar a seletividade mais elevada em hidrocarbonetos para estes casos ²³. O carácter redutível do óxido de urânio e do óxido de cério favorece a formação de produtos de oxidação, diminuindo a produção de hidrocarbonetos (ver Figuras 6.8 e 6.9).

Para além disso, como já foi referido, as propriedades como a basicidade e condutividade são completamente diferentes no caso dos óxidos de actínídeos ^{9,35,36} e, no caso particular do óxido de cério quando comparado com as dos restantes óxidos de lantanídeo (La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 e Yb_2O_3) influenciando e explicando o seu comportamento catalítico deste tipo de catalisadores.

É conhecido que as propriedades ácido-base dos catalisadores têm relação com a sua atividade da OCM, nomeadamente para a formação de radicais CH_3^* que são relevantes para a produção de hidrocarbonetos em C_2 ³⁷⁻⁴⁰. A caracterização das propriedades ácido-base dos óxidos bimetalícos cálcio-lantanídeos e cálcio-actínídeos permitiu uma melhor compreensão do seu comportamento catalítico. Para isso a técnica de CO_2 -TPD foi usada, tendo sido a mesma complementada, para o caso dos Ca-An, pelo estudo do comportamento destes óxidos bimetalícos na reação de desidrogenação/desidratação oxidativa do 2-propanol (ver capítulo 4).

Os resultados obtidos mostram que no caso dos óxidos bimetalícos de Ca-Ln e Ca-An existe uma boa correlação entre a seletividade e a basicidade da superfície: uma basicidade elevada traduz-se numa maior seletividade em hidrocarbonetos (Figura 6.11). Assim sendo, o desempenho catalítico dependente das propriedades da fase oxida do elemento do bloco *f* e segue as regras estabelecidas em termos de propriedades ácido-base na reação de OCM ²⁷.



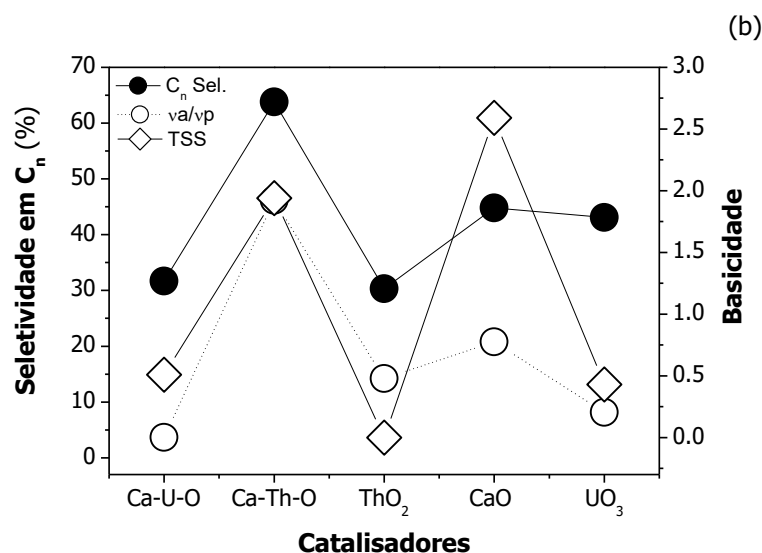


Figura 6.11. Influência da basicidade na seletividade em hidrocarbonetos dos catalisadores (a) Ca-Ln-O e (b) Ca-An-O a 750 °C. (Nota: TSS (do inglês *total strength sites*), CO₂-TPD; va/vp, desidrogenação/desidratação oxidativa do 2-propanol, razão entre a seletividade em acetona (va): seletividade em propeno (vp)).

Para além das propriedades ácido-base dos catalisadores, também as propriedades elétricas (isto é, a condutividade do tipo n e/ou p) são um factor importante que afeta a atividade e seletividade dos catalisadores na OCM¹⁶. No seguimento de estudos^{41,42} tem vindo a ser sugerida uma relação entre os catalisadores com condutividade do tipo p e o aumento da atividade e seletividade em C₂ para a reação de OCM. Como é conhecido na literatura tanto os óxidos alcalino-terrosos (CaO, SrO, BaO, MgO) como os óxidos de lantanídeos (ex. Sm₂O₃, La₂O₃, Gd₂O₃) são essencialmente considerados condutores do tipo p , tal como o ThO₂.

No caso dos catalisadores de Ca-Ln-O e Ca-An-O verificou-se que a maior seletividade em hidrocarbonetos foi obtida sobre os óxidos condutores do tipo p (Ca-La-O, Ca-Gd-O, Ca-Th-O), atendendo às propriedades dos óxidos simples. Por outro lado, os condutores do tipo n , por exemplo CeO₂, Pr₂O₃, Tb₂O₃^{16,43,44} e o UO₃^{36,45}, não são considerados bons catalisadores para esta reação. Os óxidos bimetalicos com menor seletividade em hidrocarbonetos são todos condutores do tipo n (Ca-Ce-O, Ca-U-O e UO₃). Os resultados obtidos neste trabalho também sugerem um melhor comportamento catalítico, preferencialmente sobre óxidos condutores do tipo p .

6.3.5. EFEITO DO AGENTE OXIDANTE

O agente oxidante comumente usado em OCM é o oxigénio molecular. Assim sendo, é importante comparar o comportamento dos óxidos bimetalicos sob atmosfera oxidante diferente (N_2O , O_2). Para tal, foi feito o estudo do efeito do agente oxidante sobre os óxidos bimetalicos de cálcio-actínídeos e alguns óxidos simples de elementos do bloco *f*. Na Tabela 6.3 são apresentados os resultados obtidos. Claramente, os melhores resultados para a produção de hidrocarbonetos em C_2 são obtidos com N_2O e o óxido bimetalico de Ca-Th.

Tabela 6.3. Resultados detalhados da atividade e seletividade dos óxidos bimetalicos de cálcio-actínídeos e óxidos simples de elementos do bloco *f* ($CH_4/N_2O=1$; $CH_4/O_2=2$, GHSV=8500 mL/g.h).

Óxidos	<i>T</i> (°C)	Conv. CH_4 (%)		Sel. C_{2+} (%)		Rendimento C_{2+} (%)	
		O_2	N_2O	O_2	N_2O	O_2	N_2O
La_2O_3	750	30,0	25,5	33,4	54,1	10,0	13,8
	800	29,5	35,8	10,5	44,7	3,1	16,0
Gd_2O_3	750	30,8	18,1	19,4	52,9	6,0	9,6
	800	30,9	33,2	19,9	42,7	6,1	14,2
ThO_2	750	33,0	16,2	17,7	66,7	5,8	10,8
	800	34,2	31,9	16,7	44,8	5,7	14,3
UO_3	750	20,5	30,4	5,0	3,6	1,0	1,1
	800	28,5	31,4	10,2	7,1	2,9	2,2
CaO	750	17,9	22,9	24,4	44,8	4,4	10,3
	800	36,4	37,4	23,3	42,3	8,5	15,8
Ca-Th-O	750	25,4	17,1	25,3	63,8	6,4	10,9
	800	54,2	27,6	13,5	53,7	7,3	14,8
Ca-U-O	750	1,7	13,6	0	31,7	0	4,3
	800	7,3	28,6	17,2	29,8	1,3	8,5

Sabe-se que os catalisadores são, em geral, mais ativos sob O_2 e Kondratenko e colegas^{23,19} estabeleceram que a substituição de O_2 por N_2O dá origem a um aumento na seletividade para hidrocarbonetos C_2 , mas, a conversão do metano é uma ordem de magnitude superior sob O_2 .

Para explicar a diferença no desempenho catalítico dos óxidos bimetalicos de cálcio-actínídeos dependendo do agente oxidante utilizado é preciso ter em conta o mecanismo e as diferentes espécies de oxigénio geradas a partir destes dois agentes oxidantes.

É conhecido que a seletividade em hidrocarbonetos é mais elevada sob N_2O e está normalmente associado à não formação de espécies de peroxo (por exemplo, O_2^{2-} , O_2^-)⁴⁶, que ocorrem aquando da utilização do O_2 , como agente oxidante. Estas espécies são consideradas essenciais para a formação de produtos de oxidação total (CO , CO_2), visto que são altamente electrofílicas e atacam a cadeia de carbono das moléculas de hidrocarboneto (tanto do metano como do etano formado), sendo excluídas na ausência de O_2 na fase

gasosa ⁴⁶. Por outro lado, a importância da espécie O^- na OCM tem sido repetidamente realçado por Lunsford e colaboradores ^{38,47}. Esta espécie de oxigénio monoatômico é decorrente da reação de decomposição do N_2O (ativação do N_2O), e é responsável pela conversão seletiva do CH_4 em C_2H_6 através da formação de radicais CH_3 ^{46,48}.

As espécies de oxigénio formadas são dependentes do tipo de oxidante utilizado, o que explica os melhores resultados maior seletividade em hidrocarbonetos) para o caso do agente oxidante N_2O relativamente ao O_2 . O facto da conversão de metano ser para a maioria dos casos superior para o O_2 está relacionado com a reação não seletiva de oxidação total e consequente formação de CO e CO_2 (produtos maioritários).

6.4. COMPARAÇÃO COM OUTROS CATALISADORES

A reação de acoplamento oxidativo do metano com óxido nitroso tem vindo a ser estudada pelo grupo QEF – C²TN – IST com outro tipo de catalisadores, tendo em vista a obtenção de hidrocarbonetos por via direta. Esta reação foi estudada em óxidos bimetalicos de níquel-elementos do bloco *f* testados anteriormente para a produção de gás de síntese (ver capítulo 5) quer os sintetizados por via sol-gel ⁴⁹ quer por via da oxidação controlada do composto intermetálico ^{50,51}. Também foi testada em catalisadores de sais fundidos de potássio-lantanídeo ⁵², obtidos por fusão congruentes dos cloretos dos metais a 700 °C.

Nesta secção será feita a comparação dos óxidos bimetalicos cálcio-elementos do bloco *f* com esses catalisadores já testados nas mesmas condições experimentais. Os resultados comparativos são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4. Resultados de outros catalisadores utilizados para a obtenção direta de hidrocarbonetos através da OCM com N_2O a 700-750 °C, $CH_4/N_2O=0,5$.

Catalisador	Conv. CH_4 (%)	Sel. C_{2+} (%)	Rendimento C_{2+} (%)
2NiO-ThO ₂ *	79,6	0,2	0,15
2NiO-UO ₃ *	9,7	47,6	4,6
2NiO-Pr ₂ NiO ₄ *	13,5	13,7	
2NiO-Gd ₂ O ₃ *	7,2	52,8	3,8
2NiO-ThO ₂ ^x	99,1	0	0
NiO-UNiO ₄ ^x	15,5	51,1	7,9
K ₂ LaCl ₅ ⁺	10,9	78,9	8,6
K ₂ CeCl ₅ ⁺	15,8	73,0	11,5
K ₂ SmCl ₅ ⁺	13,3	81,3	10,8
K ₂ DyCl ₅ ⁺	20,6	62,5	12,8
K ₂ YbCl ₅ ⁺	14,3	79,1	11,3
CaO-2La ₂ O ₃	37,0	43,0	15,9
CaO-2Gd ₂ O ₃	41,2	38,7	15,9
CaO-2ThO ₂	25,2	50,5	12,7
CaO-2UO ₃	22,0	40,0	8,8

*obtidos a partir da oxidação controlada dos compostos intermetálicos; ^x obtidos pelo método sol-gel (trabalho desenvolvido nesta tese); ⁺ Catalisadores de sais fundidos.

É possível afirmar que os catalisadores obtidos pelo método sol-gel (Ca ou Ni-elementos do bloco *f*) são mais ativos (maior conversão do metano) que os restantes catalisadores, o que poderá ser uma vantagem do método de síntese. O óxido bimetálico de níquel-tório não é um bom catalisador para esta reação, visto que não existe produção de hidrocarbonetos (produto maioritário, gás de síntese). No entanto, o óxido bimetálico de Ni-U apresenta uma boa performance catalítica, com seletividade em $C_2 \geq 50\%$.

Apesar de bastante promissores os sais fundidos apresentam rendimentos em hidrocarbonetos inferiores aos obtidos para os melhores óxidos bimetálicos de cálcio-elemento do bloco *f* (Ca-La-O, Ca-Gd-O e Ca-Th-O), nas mesmas condições experimentais. Tal facto mostra o ótimo comportamento catalítico deste tipo de catalisadores (nanopartículas de óxidos bimetálicos cálcio-elemento do bloco *f*) sintetizados por método de sol-gel potenciando a sua utilização futura.

6.5. CONCLUSÃO

Os óxidos bimetálicos cálcio-elemento do bloco *f* foram preparados por sol - gel (*método Pechini*) e, pela primeira vez testados para o acoplamento oxidativo de metano através de óxido nitroso como oxidante. Os óxidos simples de elementos do bloco *f* também foram testados para esta reação nas mesmas condições experimentais. Os principais produtos de reação obtidos nesta reação foram os hidrocarbonetos (etano e etileno). Os melhores resultados foram obtidos a 750 °C para os óxidos bimetálicos de cálcio-lantânio, cálcio-gadolínio e cálcio-tório (seletividade em $C_{2+} > 55\%$), este resultado era expectável tendo em conta os resultados obtidos com os óxidos simples La_2O_3 , Gd_2O_3 e ThO_2 . O desempenho catalítico é dependente das propriedades dos óxidos de lantanídeo/actinídeo e os principais fatores que parece contribuir para a variação da atividade e seletividade ao longo da série dos lantanídeos/actinídeos são as suas propriedades ácido-base (neste caso a sua basicidade relativa) e elétricas (condutores do tipo *p*). O óxido nitroso demonstrou ser um agente oxidante bastante adequado para esta reação. As espécies de oxigénio formadas na superfície do catalisador são distintas das obtidas com o oxigénio molecular e são responsáveis também pelo aumento da seletividade em C_2 .

6.6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Gayko, G.; Wolf, D.; Kondratenko, E. V.; Baerns, M. *Journal of Catalysis* **1998**, 178, 441.
- (2) Sekine, Y.; Tanaka, K.; Matsukata, M.; Kikuchi, E. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 613.
- (3) Rane, V. H.; Chaudhari, S. T.; Choudhary, V. R. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2010**, 19, 25.
- (4) Ferreira, V. J.; Tavares, P.; Figueiredo, J. L.; Faria, J. L. *Catalysis Communications* **2013**, 42, 50.
- (5) Balint, I.; Miyazaki, A.; Gingasu, D.; Papa, F. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2012**, 105, 5.
- (6) Papa, F.; Luminita, P.; Osiceanu, P.; Birjega, R.; Akane, M.; Balint, I. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* **2011**, 346, 46.
- (7) Lee, S. H.; Jung, D. W.; Kim, J. B.; Kim, Y. R. *Applied Catalysis A-General* **1997**, 164, 159.
- (8) Filkova, D. G.; Petrov, L. A.; Sinev, M. Y.; Tyulenin, Y. P. *Catalysis Letters* **1992**, 13, 323.
- (9) Baidya, T.; van Vegten, N.; Jiang, Y. J.; Krumeich, F.; Baiker, A. *Applied Catalysis A-General* **2011**, 391, 205.
- (10) Zhou, X. P.; Zhang, W. D.; Wan, H. L.; Tsai, K. *Catalysis Letters* **1993**, 21, 113.
- (11) Dubois, J. L.; Rebours, B.; Cameron, C. J. *Applied Catalysis* **1990**, 67, 73.
- (12) Fang, T.; Yeh, C. *Journal of Catalysis* **1981**, 69, 227.
- (13) Xiaoping Zhou, Z. C.; Huilin Wan, Khi-ruí Tsai *Journal of Natural Gas Chemistry* **1996**, 5, 31.
- (14) Lijin Xu, F. Q.; Shaoje Lu *Journal of Natural Gas Chemistry* **1996**, 5, 136.
- (15) Voskresenskaya, E. N.; Roguleva, V. G.; Anshits, A. G. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1995**, 37, 101.
- (16) Zhang, Z.; Verykios, X. E.; Baerns, M. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1994**, 36, 507.
- (17) Lunsford, J. H. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, 34, 970.
- (18) Ovsitser, O.; Cherian, M.; Kondratenko, E. V. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 8594.
- (19) Kondratenko, E. V.; Maksimov, N. G.; Selyutin, G. E.; Anshits, A. G. *Catalysis Today* **1995**, 24, 273.
- (20) Anshits, A. G.; Kondratenko, E. V.; Voskresenskaya, E. N.; Kurteeva, L. I.; Pavlenko, N. I. *Catalysis Today* **1998**, 46, 211.
- (21) Kondratenko, E. V.; Pérez-Ramírez, J. *Catalysis Letters* **2003**, 91, 211.
- (22) Kondratenko, V. A.; Hahn, T.; Kondratenko, E. V. *Chemcatchem* **2012**, 4, 408.
- (23) Langfeld, K.; Frank, B.; Stempel, V. E.; Berger-Karin, C.; Weinberg, G.; Kondratenko, E. V.; Schomacker, R. *Applied Catalysis A-General* **2012**, 417, 145.
- (24) Nobukawa, T.; Sugawara, K.; Okumura, K.; Tomishige, K.; Kunimori, K. *Applied Catalysis B-Environmental* **2007**, 70, 342.
- (25) Langfeld, K., Technischen Universität Berlin (Tese de Doutorado), 2012.
- (26) Labinger, J. A. *Catalysis Letters* **1988**, 1, 371.
- (27) Kus, S.; Otremba, M.; Taniewski, M. *Fuel* **2003**, 82, 1331.
- (28) Choudhary, V. R.; Rane, V. H.; Gadre, R. V. *Journal of Catalysis* **1994**, 145, 300.
- (29) Sato, S.; Takahashi, R.; Kobune, M.; Gotoh, H. *Applied Catalysis A-General* **2009**, 356, 57.
- (30) Gillen, R.; Clark, S. J.; Robertson, J. *Physical Review B* **2013**, 87.
- (31) Wen, X. D.; Martin, R. L.; Roy, L. E.; Scuseria, G. E.; Rudin, S. P.; Batista, E. R.; McCleskey, T. M.; Scott, B. L.; Bauer, E.; Joyce, J. J.; Durakiewicz, T. *Journal of Chemical Physics* **2012**, 137.
- (32) He, H. M.; Andersson, D. A.; Allred, D. D.; Rector, K. D. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 16540.
- (33) Branco, J.; de Jesus Dias, C.; Goncalves, A. P.; Gasche, T. A.; de Matos, A. P. *Thermochimica Acta* **2004**, 420, 169.
- (34) Branco, J. B.; Ballivet-Tkatchenko, D.; de Matos, A. P. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 464, 399.
- (35) In *Handbook of Chemistry & Physics 88th Edition*; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: 2007-2008.

- (36) Hanafi, Z. M.; Ismail, F. M.; Khilla, M. A.; Rofail, N. H. *Radiochimica Acta* **1990**, *49*, 35.
- (37) Ito, T.; Wang, J. X.; Lin, C. H.; Lunsford, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5062.
- (38) Driscoll, D. J.; Martir, W.; Wang, J. X.; Lunsford, J. H. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 58.
- (39) Labinger, J. A.; Ott, K. C. *Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 2682.
- (40) Lin, C. H.; Campbell, K. D.; Wang, J. X.; Lunsford, J. H. *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 534.
- (41) Mimoun, H.; Robine, A.; Bonnaudet, S.; Cameron, C. J. *Applied Catalysis* **1990**, *58*, 269.
- (42) Kooh, A.; Mimoun, H.; Cameron, C. J. *Catalysis Today* **1989**, *4*, 333.
- (43) Papageorgiou, D.; Vamvouka, D.; Boudouvas, D.; Verykios, X. E. *Catalysis Today* **1992**, *13*, 391.
- (44) Bielanski, A.; Haber, J. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **1979**, *19*, 1.
- (45) Khilla, M. A.; Elfekey, S. A.; Yahia, M. E. *Radiochimica Acta* **1981**, *28*, 115.
- (46) Kondratenko, E. V.; Baerns, M. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; 2008 ed.; Ertl, G., Knozinger, H., Schuth, F., Weitkamp, J., Eds.; Wiley VCH: 2008, p 3010.
- (47) Tong, Y. D.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. *Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 2896.
- (48) Kondratenko, E. V.; Buyevskaya, O. V.; Soick, M.; Baerns, M. *Catalysis Letters* **1999**, *63*, 153.
- (49) Branco, J. B.; Ferreira, A. C.; Gasche, T. A.; Pimenta, G.; Leal, J. P. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2014**, *356*, 3048.
- (50) Ferreira, A. C.; Goncalves, A. P.; Gasche, T. A.; Ferraria, A. M.; do Rego, A. M. B.; Correia, M. R.; Bola, A. M.; Branco, J. B. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *497*, 249.
- (51) Branco, J. B.; Ferreira, A. C.; do Rego, A. M. B.; Ferraria, A. M.; Almeida Gasche, T. *Acs Catalysis* **2012**, *2*, 2482.
- (52) Branco, J. B.; Ferreira, A. C.; do Rego, A. M. B.; Ferraria, A. M.; Lopes, G.; Gasche, T. A. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *191*, 100.

CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Os métodos selecionados para a obtenção de nanopartículas de compostos intermetálicos e de óxidos bimetálicos foram de um modo geral bem-sucedidos. Foi possível a preparação dos compostos intermetálicos LaCu_2 , LaNi_5 , SmCO_5 e DyFe_3 com partículas inferiores a 40 nm. Uma vez que não foram observadas grandes alterações no tamanho das partículas entre os diferentes métodos testados, a única vantagem advém de uma mais fácil execução prática. Nesse caso, os métodos solvotérmico e a eletrofiação são os melhores. De salientar que através da eletrofiação foi possível obter nanopartículas ou nanofibras dependendo da velocidade de aquecimento usada nos tratamentos térmicos.

Os óxidos bimetálicos foram obtidos principalmente por duas vias: oxidação controlada dos compostos intermetálicos e através do método sol-gel modificado. No entanto, observou-se que o tamanho e forma das partículas não eram afetados pelo tipo de método obtendo-se em ambos os casos partículas com forma aproximadamente esférica e tamanho inferior a 30 nm.

O tamanho das partículas revelou-se importante para a atividade catalítica dos óxidos bimetálicos de níquel e cálcio com elementos do bloco f testados para a valorização do metano e de outros poluentes gasosos primários, como é o caso do óxido nitroso e do dióxido de carbono e visando a obtenção de produtos de valor acrescentado como são o gás de síntese e hidrocarbonetos em C_2 .

No caso dos óxidos bimetálicos de Ni-elemento do bloco f estes revelaram ser muito ativos e seletivos para a produção de gás de síntese a baixa temperatura, independentemente do agente oxidante (O_2 ou CO_2), com resultados equivalentes ou superiores aos dos catalisadores comerciais. Ficou patente que a sua atividade e seletividade para o gás de síntese dependem do óxido do elemento do bloco f e das suas propriedades ácido-base, dimensão das nanopartículas e a redutibilidade de fases de óxido; nomeadamente: i) para uma maior basicidade, maior a atividade; ii) menor tamanho das partículas, mais elevada a actividade e a selectividade em gás de síntese e iii) maior estabilidade para a redução da fase de óxido de elemento do bloco f , maior actividade/selectividade dos catalisadores a baixa temperatura. Estes fatores também contribuem para a sua notável estabilidade e uma baixa deposição de carbono, que é uma grande vantagem em comparação com outros catalisadores de níquel.

Relativamente aos óxidos bimetálicos cálcio-elemento do bloco f foram pela primeira vez testados para o acoplamento oxidativo de metano usando o óxido nitroso como oxidante. Os principais produtos obtidos nesta reação foram os hidrocarbonetos

(etano e etileno). Os melhores resultados foram obtidos a 750 °C para os catalisadores de Ca-La-O, Ca-Gd-O e Ca-Th-O (seletividade em $C_{2+} > 55\%$), este resultado era expectável tendo em conta os resultados obtidos com os óxidos simples La_2O_3 , Gd_2O_3 e ThO_2 . O desempenho catalítico é influenciado pelas propriedades dos óxidos de lantanídeo/actínídeo e os principais fatores que parecem contribuir para a variação da atividade e seletividade ao longo da série dos lantanídeos/actínídeos são as suas propriedades ácido-base (neste caso a sua basicidade relativa) e eléctricas (condutores do tipo p). O óxido nitroso demonstrou ser um agente oxidante bastante útil para esta reação. As espécies de oxigénio à superfície do catalisador são distintas das obtidas com o oxigénio molecular e são também responsáveis também pelo aumento da selectividade em C_2 .

Em relação aos compostos intermetálicos estudados na hidrogenação seletiva do isopreno, reação não envolvendo reagente ou produtos com oxigénio na sua composição e que possibilita o estudos destes compostos sem os decompor, os que apresentaram melhores resultados foram o $LaNi_5$ e o $SmCo_5$ com seletividades em 2M2B e 2M1B superiores a 70%, o que suscita interesse industrial uma vez que estes dois isómeros são utilizados na produção do éter *terc*-metilamílico (TAME), que é um importante aditivo da gasolina.

Em conclusão, os principais objetivos desta tese de doutoramento foram concluídos com sucesso. A síntese das nanopartículas de compostos intermetálicos foi conseguida através da via indireta de oxidação-redução assistida com cálcio metálico. De todas as técnicas utilizadas, a eletrofiação demonstrou ser a de mais fácil execução, permitindo a obtenção de nanopartículas de compostos intermetálicos e nanofibras de óxidos bimetálicos. Os catalisadores testados na valorização do metano, quer para a produção de gás de síntese, quer para a obtenção de hidrocarbonetos C_2 , mostraram ter potencial para futuras aplicações, podendo-se no futuro aliar a sua preparação como nanofibras para maximizar a atividade e seletividade demonstrada nas reações estudadas ou outras com interesse industrial.

ANEXO I

PARÂMETROS IMPORTANTES NA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

Nas propriedades da solução estão englobadas a viscosidade, a tensão superficial e as propriedades elétricas (condutividade elétrica e constante dielétrica) que estão dependentes do tipo, peso molecular e concentração do polímero, bem como o tipo de solvente utilizado. De seguida serão apresentados alguns aspetos particulares destas propriedades:

I) Viscosidade: de um modo geral, quando se dissolve um polímero de peso molecular elevado num dado solvente, a solução tem uma viscosidade mais elevada, comparativamente a uma solução com o mesmo polímero, mas de peso molecular mais baixo, e o mesmo solvente ¹. Se a solução for demasiado diluída, a fibra irá quebrar em gotículas antes de atingir o alvo, devido à tensão superficial ¹, não fiando. Se por outro lado, a solução for demasiado concentrada, as fibras podem não se formar devido à elevada viscosidade, o que dificulta também o fluxo através da agulha. O diâmetro da fibra aumenta com o aumento da viscosidade ². A Figura A.1 é mostra a influência do peso molecular e concentração do polímero polivinilpirrolidona (PVP) em 50/50 (v/v) água/etanol na formação ou não formação de fibras. Com o aumento do peso molecular do polímero, menor é a concentração necessária do mesmo para que seja observada a formação de nanofibras. A formação de nanofibras inicia-se para baixo peso molecular (55, 29, 10 kg/mol) a concentração mais elevada (25, 30 e 40% em peso). A formação das melhores nanofibras (sem grânulos) foi observada nas seguintes condições: pesos moleculares de 350, 55 e 29 kg/mol para concentrações de 35, 40% e 12% em peso, respectivamente.

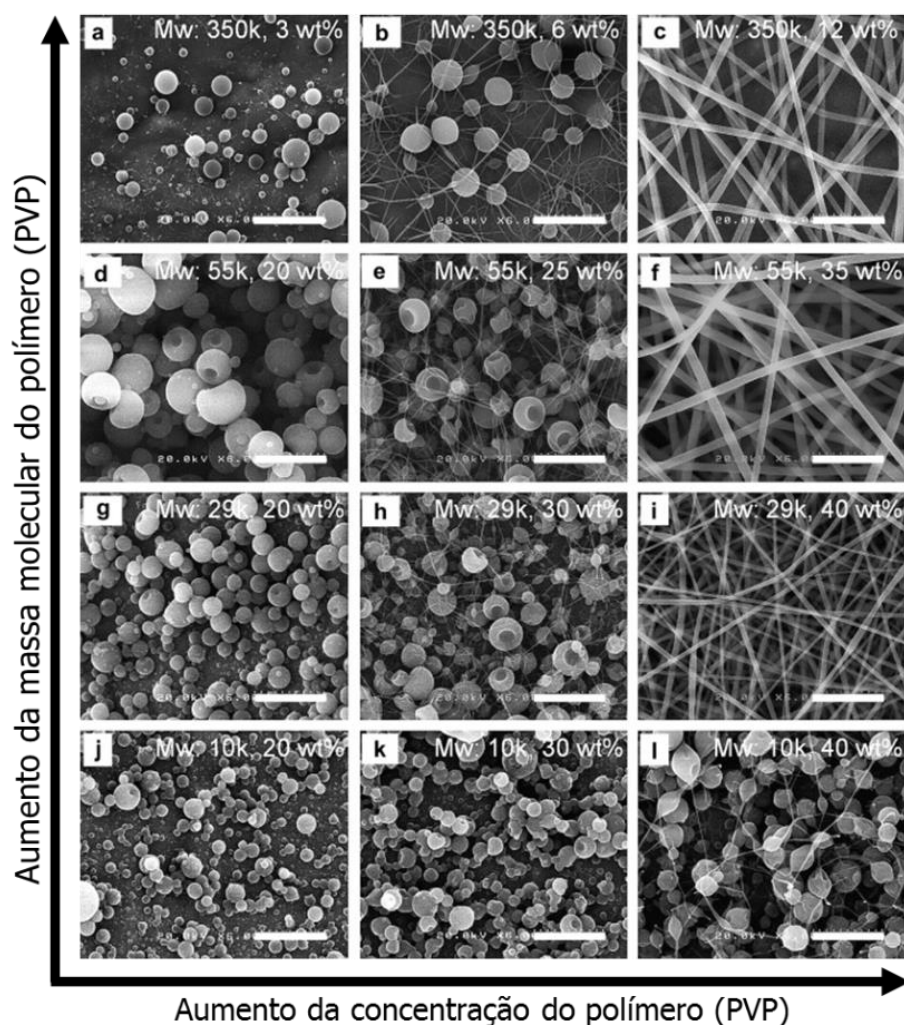


Figura A.1. Imagens de SEM das diferenças estruturais durante a transição entre partículas-fibras de soluções PVP em 50/50 v/v%, água/etanol, com diferentes pesos moleculares e concentrações (velocidade da seringa de 8 mL/min) ².

II) Tensão superficial: durante a electrofiação a tensão superficial tende a minimizar a área superficial do jato através da formação de grânulos sobre a fibra. A formação do grânulo acontece quando existe uma alta concentração de moléculas de solvente, o que ocorre principalmente para elevadas viscosidades pois nessas soluções as interações entre o polímero e o solvente aumentam ¹. A diminuição da tensão superficial irá minimizar a formação de grânulos (ver Figura A.2 e Tabela A.1). Esta pode ser diminuída através da utilização de um solvente de baixa tensão superficial (como o etanol) ³ ou por adição de pequenas quantidades de surfactantes ⁴.

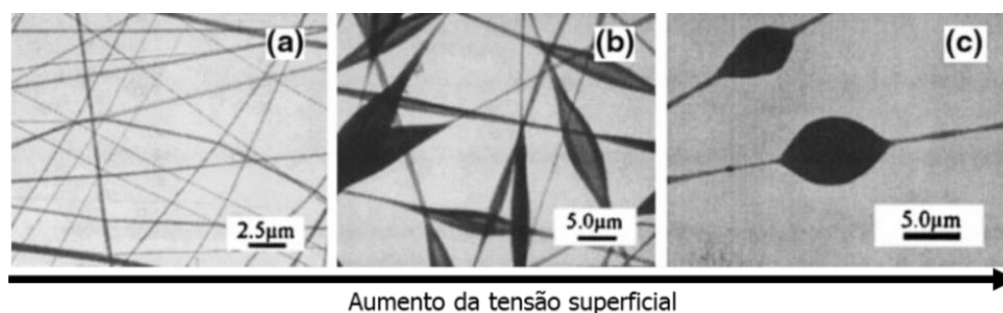


Figura A.2. Imagens de TEM de nanofibras de PVP em diferentes solventes (a) etanol, (b) diclorometano, e (c) N,N-dimetilformamida (PVP: 4 wt. %) ⁵.

III) Condutividade elétrica: com o aumento da condutividade é esperado um aumento da densidade de carga na superfície. De um modo geral, quando a condutividade elétrica da solução é mais elevada existe uma diminuição significativa no diâmetro das nanofibras. Se a condutividade for muito baixa podem ser observados grânulos, ⁶. A condutividade da solução pode ser alterada adicionando uma pequena quantidade de sais, ex. NaCl, CaCl₂, KH₂PO₄, ou de eletrólito polimérico como o poliestireno sulfonato de sódio e ácido de poliacrilato ou através do acerto do valor de pH da solução uma vez que o tipo e a mobilidade dos íons em certas soluções pode variar com o pH ^{1,7}.

IV) Constante dielétrica: a formação de grânulos e a diminuição do diâmetro das fibras resultantes é favorecido quando se usam soluções com uma maior constante dielétrica. No entanto, a adição de um solvente com uma maior constante dielétrica à solução reacional poderá melhorar o seu desempenho durante o processo de fiação como também terá um impacto positivo na morfologia e no diâmetro das fibras obtidas devido à interação entre as misturas e à solubilidade ^{1,7}.

Na Figura A.3 é exemplificada a influência dos solventes utilizados na obtenção das fibras e nas suas diferentes morfologias. Na Tabela A.1 são apresentadas algumas propriedades de solventes comumente utilizados para a preparação de soluções para a eletrofiação.

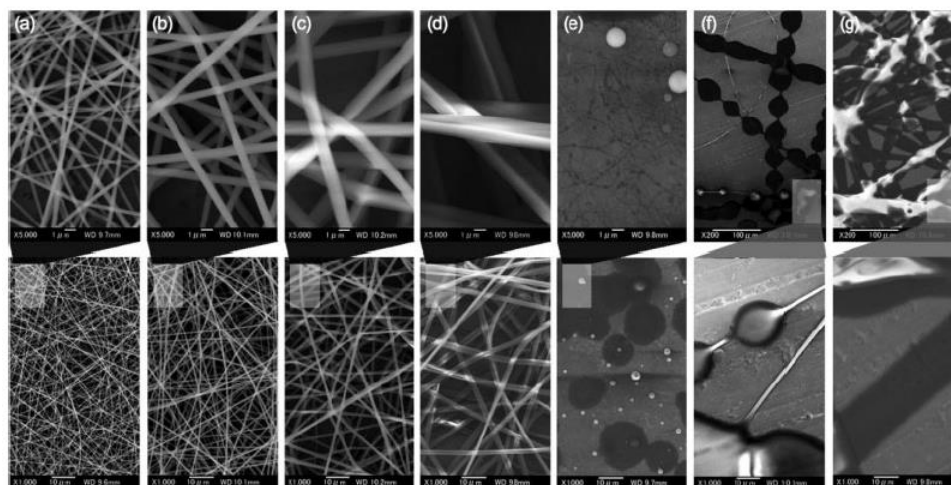


Figura A.3. Imagens de SEM de fibras eletrofiadas de soluções de 8 % massa/volume de PVP ($M=1300000$) em diferentes solventes: (a) metanol, (b) etanol, (c) 2-propanol, (d) 1,2-dicloroetano, (e) água, (f) clorofórmio, e (g) diclorometano. $V=15\text{kV}$; distancia ao coletor de 15 cm; velocidade da seringa de 1 mL/h. A escala em cada imagem na segunda linha é de $10\text{ }\mu\text{m}$, enquanto na primeira linha de (a–e) é de $1\text{ }\mu\text{m}$ e (f, g) é de $100\text{ }\mu\text{m}$ ⁸.

Tabela A.1. Algumas propriedades de solventes normalmente utilizados para a preparação das soluções para eletrofiação ⁸.

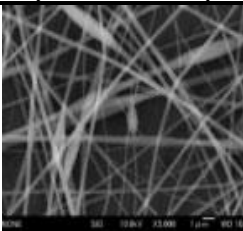
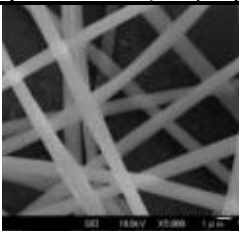
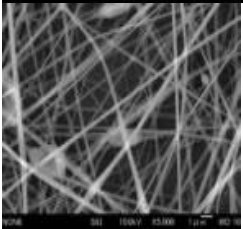
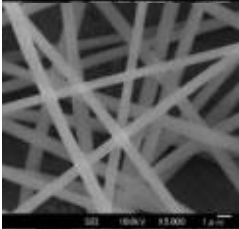
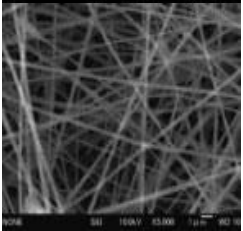
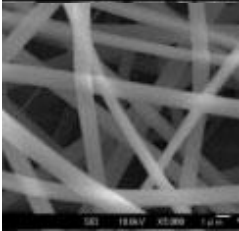
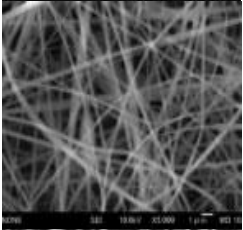
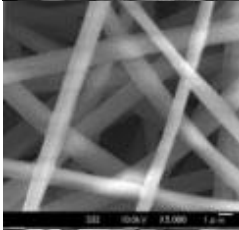
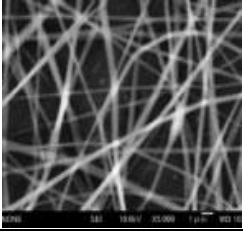
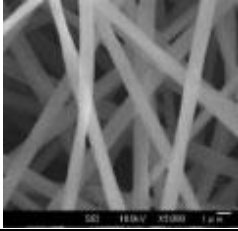
Solvente	Temperatura de ebulição (°C)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (mPa.s) 20 °C	Tensão Superficial (mN/m)	Constante dielétrica (20 °C)	Momento dipolar (D)
Metanol	64,7	0,792	0,59	22,6	32,6	1,69
Etanol	78,4	0,789	1,20	22,3	24,6	1,66
2-Propanol	82,3	0,785	2,07	23,0	19,9	1,66
Água	100	0,998	0,88	72,0	78,4	1,87
Clorofórmio	61,2	1,470	0,54	27,5	4,8	1,15
Tetrahidrofurano	66,0	0,875	0,48	26,4	7,6	1,75
Diclorometano	39,8	1,326	0,44	26,5	10,7	1,14
1,2-Dicloroetano	83,5	1,239	0,84	31,6	10,2	2,94
Tolueno	110,6	0,867	0,59	28,5	2,4	0,31
Clorobenzeno	131,7	1,107	0,80	33,6	5,6	1,54
1,2-diclorobenzeno	180,3	1,306	1,32	26,8	9,8	2,14
N,N-dimetilformamida	153	0,948	0,92	37,1	43,9	3,84

Como pode ser observado na Figura A.3 (a-c), fibras ótimas sem a presença de grânulos foram obtidas a partir da eletrofiação das três soluções de um álcool com PVP, nos outros casos tal não acontece. Tal pode dever-se a vários fatores como por exemplo a solubilidade do PVP nos solventes utilizados ou a temperatura de ebulição do solvente.

Existem também parâmetros externos inerentes do processo de eletrospinação que podem afetar a formação e estrutura das fibras mas a sua influência é menor que as propriedades da solução acima referidas. Entre estes parâmetros incluem-se a tensão aplicada (voltagem), a velocidade do fluxo da seringa, o tipo de coletor, o diâmetro da agulha e a distância entre a ponta da agulha e o coletor.

I) Voltagem: em geral, uma tensão mais elevada irá esticar mais a solução devido às forças de Coulomb e ao campo elétrico mais forte. Isto resulta na redução do diâmetro da fibra e numa evaporação mais rápida do solvente. Por outro lado, se as tensões forem demasiado elevadas, dado o maior estiramento do jacto, foi observado que há uma maior tendência para a formação de grânulos, que pode ser atribuído a um aumento da instabilidade de jacto, do cone de Taylor ^{1,7}. Chuangchote e os seus colaboradores ⁸ estudaram a influência do aumento de voltagem na produção de fibras de PVP em etanol. Eles observaram que para diferentes pesos moleculares de PVP e concentração da solução de PVP em etanol, o aumento da voltagem aplicada levava a um aumento do número das fibras e à diminuição/eliminação do número de grânulos por unidade de área, como pode ser verificado na Tabela A.2.

Tabela A.2. Imagens de SEM de fibras electrofiadas de soluções de PVP de diferente peso molecular em etanol a diferentes valores de voltagem (distância ao coletor 15 cm; velocidade do fluxo 1 mL/h. A escala de todas as imagens é de 1 μm)⁸.

PVP, M=43000, 40 m/v%		PVP, M=1300000, 10 m/v%
Voltagem (kV)	Variação do diâmetro das fibras (210 e 281 nm)	Variação do diâmetro das fibras (734 nm e 1,29 μm)
10		
15		
20		
25		
30		

II) Velocidade de fluxo: este parâmetro tem um impacto direto sobre a dimensão das fibras, e, pode determinar a forma e porosidade das mesmas. Geralmente, uma velocidade de fluxo menor é mais recomendada de modo a que a solução de polímero tenha tempo suficiente para polarizar. Quando o fluxo é demasiado elevado (o que corresponde a um maior volume de solução), haverá um aumento do diâmetro das fibras ou no tamanho dos grânulos formados.

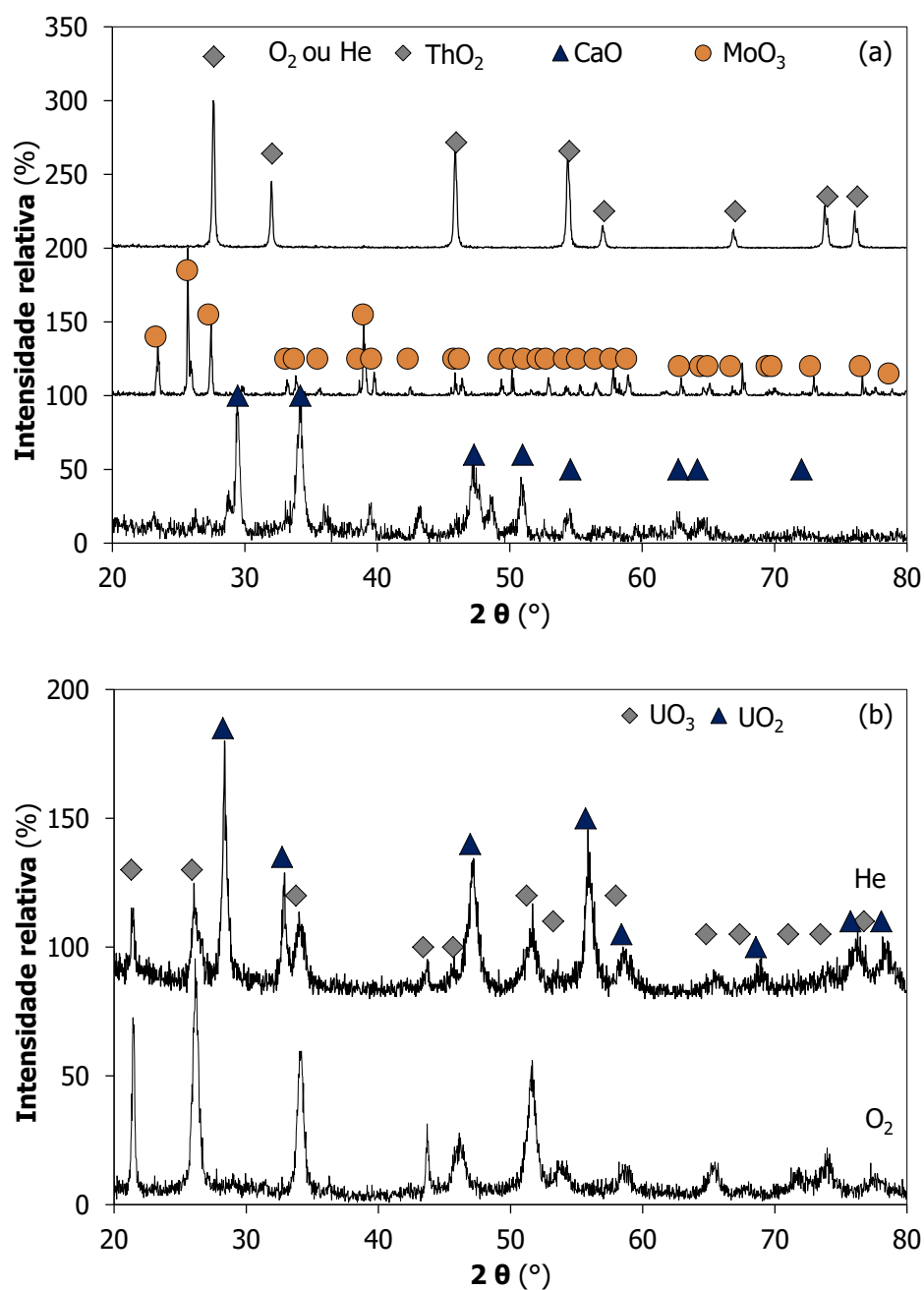
III) *Tipo de coletores* os coletores atuam geralmente como um substrato condutor para recolher as fibras. Estes desempenham um papel na diferenciação entre os tipos ou alinhamentos de nanofibras formadas. Geralmente, uma folha de alumínio é usada em conjunto como o coletor. Variados tipos de coletores têm sido desenvolvidos, exemplos, malha de arame, espigão, grades em paralelo, rotativo, em banho de líquido ⁷. Como por exemplo, os coletores rotativos são utilizados para coletar fibras alinhadas com melhor morfologia, enquanto quando se utiliza um coletor estático simples as fibras coletadas apresentam uma orientação aleatória.

IV) *Diâmetro da agulha*: foi verificado após a análise das fibras obtidas, que nenhuma correlação pode ser claramente estabelecida entre o diâmetro das fibras e o diâmetro da agulha ⁹. Quando a agulha tem um diâmetro interno pequeno reduz o entupimento ("clogging") (reduz a probabilidade de acumulação de solução) e a quantidade de fibras com grânulos, produzindo-se também fibras de menor diâmetro, uma vez que a gota na ponta da agulha é menor. No entanto, se o diâmetro interno da agulha for demasiado pequeno, pode não ser possível a extrusão de gotículas na ponta da agulha ^{10,11}, e neste caso, a fiação exigirá uma tensão mais elevada.

V) *Distância da agulha ao coletor*: este fator vai exercer uma influência similar à da voltagem aplicada e à força do campo elétrico. Se a distância for grande, o jacto vai ter maior tempo de voo e menor aceleração em direção ao coletor devido a menor intensidade do campo elétrico. Nesta situação, como a evaporação do solvente é mais completa e o jacto mais estável, existirá menor formação de grânulos e as fibras formadas terão um diâmetro menor. Por outro lado, se a distância for ainda mais aumentada, a consequente diminuição da força do campo elétrico vai aumentar o diâmetro da fibra. Quando a distância é demasiado grande ou muito curta não há fiação/deposição ^{7,12}.

No que se refere às condições ambientais, para além da temperatura (acima mencionada) também a humidade e a pressão são fatores importantes. A humidade pode ter efeitos diferentes dependendo das soluções utilizadas. Para a mesma humidade, soluções higroscópicas formaram fibras mais interligadas enquanto em soluções menos higroscópicas produzem fibras que apresentam poros na superfície. Por outro lado, se os níveis de humidade são muito baixos, os solventes voláteis podem secar rapidamente, bloqueando a ponta da agulha e interrompendo o processo de fiação ^{13,14}. Relativamente à pressão o processo é normalmente executado à pressão atmosférica sendo que quando a pressão é reduzida, o fluxo de solução é difícil de controlar e o jacto pode ser instável tornando inviável o processo de eletrofiação ¹.

ANEXO II

ESPETROS DE XRD DOS CATALISADORES APÓS A REAÇÃO DE
DESIDROGENAÇÃO/DESIDRATAÇÃO DO 2-PROPANOL

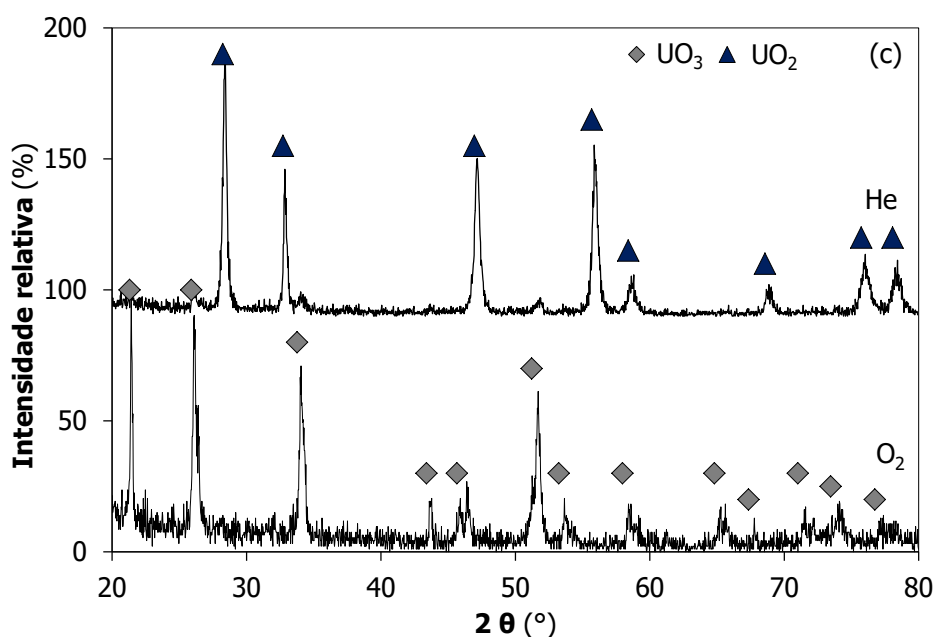


Figura A.4. Difrátogramas de XRD após a reação de desidrogenação/desidratação do 2-propanol em atmosfera oxidativa (O₂) ou em atmosfera inerte (He) para os óxidos puros comerciais (a) CaO, MoO₃ e ThO₂ (b) UO₃, (c) UO₂.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Ramakrishna, S.; Fujihara, K.; Teo, W.-E.; Lim, T.-C.; Ma, Z. *An introduction to electrospinning and nanofibers*; World Scientific Publishing: Singapore, 2005.
- (2) Munir, M. M.; Suryamas, A. B.; Iskandar, F.; Okuyama, K. *Polymer* **2009**, *50*, 4935.
- (3) Huang, C. B.; Chen, S. L.; Lai, C. L.; Reneker, D. H.; Qiu, H.; Ye, Y.; Hou, H. Q. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1558.
- (4) Yao, L.; Haas, T. W.; Guiseppi-Elie, A.; Bowlin, G. L.; Simpson, D. G.; Wnek, G. E. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 1860.
- (5) Yang, Q. B.; Li, Z. Y.; Hong, Y. L.; Zhao, Y. Y.; Qiu, S. L.; Wang, C.; Wei, Y. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2004**, *42*, 3721.
- (6) Haghi, A. K.; Akbari, M. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2007**, *204*, 1830.
- (7) Li, Z.; Wang, C. In *One-Dimensional Nanostructures Electrospinning technique and unique nanofibers*; SpringerBriefs in Materials: 2013.
- (8) Chuangchote, S.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, 2777.
- (9) Macossay, J.; Marruffo, A.; Rincon, R.; Eubanks, T.; Kuang, A. *Polymers for Advanced Technologies* **2007**, *18*, 180.
- (10) Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H.; Koombhongse, S. *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 4531.
- (11) Deitzel, J. M.; Kosik, W.; McKnight, S. H.; Tan, N. C. B.; DeSimone, J. M.; Crette, S. *Polymer* **2002**, *43*, 1025.
- (12) Ramakrishna, S.; Teo, W.-E.; Lim, T.-C.; Ma, Z. *An introduction to electrospinning and nanofibers*; World Scientific Publishing: Singapore, 2005.
- (13) Li, D.; Xia, Y. N. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1151.
- (14) De Vrieze, S.; Van Camp, T.; Nelvig, A.; Hagstrom, B.; Westbroek, P.; De Clerck, K. *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 1357.

